

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI NAPOLI "FEDERICO II"
FACOLTA' DI AGRARIA-PORTICI
Dipartimento di Scienze del Suolo, della Pianta e dell'Ambiente

**DOTTORATO DI RICERCA
IN AGROBIOLOGIA E AGROCHIMICA
XVII CICLO**

**"Spettrometria nel dominio ottico riflessivo (350-2500 nm)
per la caratterizzazione chimica e mineralogica dei suoli.
Applicazione allo studio dei suoli agricoli e forestali
rappresentativi della provincia di Benevento"**

COORDINATORE DEL CORSO DI DOTTORATO:

Ch.mo Prof. A. Violante

RELATORE:

Ch.mo Prof. A.P. Leone

Co-RELATORE:

Ch.mo Prof. A. Violante

CANDIDATA:

Dott.Agr. Concettina Pilone

ANNO ACCADEMICO 2004-2005

INDICE

INTRODUZIONE ED OBIETTIVI	Pag. 1
CAP. 1 COMPOSIZIONE E PROPRIETA' FISICHE DEI SUOLI.....	7
1.1 I minerali del suolo.....	9
1.2 La sostanza organica.....	12
1.3 L'acqua e l'aria del suolo.....	14
1.4 La tessitura e la struttura del suolo.....	17
CAP. 2 INTERAZIONE DELLA RADIAZIONE CON IL SUOLO.....	20
2.1 Processi vibrazionali.....	21
2.2 Processi transizionali.....	26
CAP. 3 PROPRIETA' SPETTRALI DEI SUOLI.....	29
3.1 Informazioni contenute negli spettri del suolo.....	29
3.2 Minerali argillosi.....	32
3.3 Ossidi di ferro.....	35
3.4 Magnetite e ilmenite.....	40
3.5 Sali solubili.....	41
3.6 Sostanza organica.....	44
3.7 Umidità del suolo.....	49
3.8 Dimensione delle particelle.....	51
CAP. 4 MISURA DELLA RIFLETTANZA.....	55
4.1 La riflettanza diffusa.....	55
4.2 Modello di Kubelka-Munk della riflettanza diffusa.....	58
4.3 La riflettanza bi-direzionale.....	61
4.4 Fattore di riflettanza bi-direzionale.....	62
CAP. 5 MATERIALI E METODI.....	67
5.1 Le aree di studio.....	67
5.2 Analisi chimiche, fisiche e mineralogiche.....	74

5.2-I	<i>Determinazione del carbonio organico</i>	Pag.	74
5.2-II	<i>Determinazione del calcare</i>		82
5.2-III	<i>Determinazione della tessitura</i>		89
5.2-IV	<i>Determinazione del contenuto totale di ferro</i>		96
5.2-V	<i>Determinazione del ferro estraibile in ossalato di ammonio acido</i>		100
5.2-VI	<i>Determinazione del ferro estraibile in ditionito-citrato</i>		103
5.2-VII	<i>Diffrazione a raggi X</i>		107
5.3	<i>Analisi spettroradiometriche</i>		112
CAP. 6	MATERIALI E METODI		118
6.1	<i>Relazioni tra le misure angolari</i>		118
6.1-I	<i>Regressione dei dati spettrali</i>		118
6.1-II	<i>Risultati</i>		120
	<i>Valori di riflettanza</i>		
	<i>Valori picco a picco della derivata seconda</i>		
	<i>Valori picco a zero della derivata seconda</i>		
	<i>Posizione delle bande di assorbimento</i>		
6.1-III	<i>Discussione</i>		143
6.2	<i>Analisi delle relazioni tra riflettanza spettrale e proprietà dei suoli</i>		147
6.2-I	<i>Le proprietà chimiche dei suoli</i>		147
6.2-II	<i>Proprietà mineralogiche</i>		151
6.2-III	<i>Riflettanza spettrale dei suoli</i>		169
	<i>Relazioni tra bande originali e proprietà dei suoli</i>		
	<i>Relazioni tra bande di assorbimento e proprietà dei suoli</i>		
CAP. 7	CONCLUSIONI		192
	BIBLIOGRAFIA		196

INTRODUZIONE ED OBIETTIVI

Durante gli ultimi trent'anni, la provincia di Benevento ha visto evolvere l'agricoltura in forma rapida e sostanziale, con un'evidente contrazione dei sistemi di produzione tradizionali e una marcata differenziazione degli indirizzi produttivi. La competizione ha spinto verso la specializzazione e l'evoluzione tecnologica nelle zone a potenzialità più alta, lasciando all'agricoltura delle zone più povere e alle aree di montagna la funzione prevalente di conservazione ambientale. La crescente pressione sulle risorse fisiche del territorio si è tradotta in concrete richieste di ricerca in grado fornire le conoscenze necessarie allo sviluppo agricolo e forestale sostenibile del territorio.

Nella metà degli anni 80, l'Istituto per i Sistemi Agricoli e Forestali del Mediterraneo del Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR – ISAFoM), in collaborazione con altre Istituzioni di Formazione e Ricerca della Campania, tra cui la Facoltà di Agraria dell'Università di Napoli Federico II, ha avviato una serie di studi in provincia di Benevento finalizzati alla

caratterizzazione delle risorse fisico-ambientali e alla valutazione delle loro potenzialità produttive e limitazioni d'uso agricolo e forestale.

Un'importante linea di ricerca ha riguardato lo studio delle potenzialità della spettrometria della riflettanza nel dominio ottico-riflessivo (350-2500 nm) per la caratterizzazione dei suoli, come strumento alternativo ai più complessi e costosi metodi di analisi di laboratorio.

La spettrometria è una tecnica riguardante la misura delle proprietà spettrali di un oggetto (suolo, vegetazione, acqua, ecc.) e la valutazione delle loro relazioni con le caratteristiche bio-fisiche dell'oggetto stesso (Milton, 1987).

Le misure spettrali possono essere realizzate dalla breve distanza (*proximal sensing*), in condizioni di campo (*field spectrometry*) o di laboratorio (*laboratory spectrometry*), o dalla grande distanza, da piattaforme aeree o satellitari (*airborne o spaceborne remote sensing*).

La spettrometria di campo e di laboratorio è da molto tempo utilizzata in studi di base o in supporto al telerilevamento aereo e satellitare. Molte delle

applicazioni hanno riguardato misure di riflettanza¹ spettrale (*reflectance spectrometry*) nel campo di lunghezza d'onda compreso tra il visibile (visibile, VIS, 350-700 nm), l'infrarosso vicino (near infrared, NIR, 700-1300 nm) e le onde corte infrarosse (short-wave infrared, SWIR, 1300 – 2500 nm).

La spettrometria della riflettanza nel dominio ottico riflessivo (350-2500 nm), di campo e di laboratorio, è stata applicata con successo in pedologia. Numerose ricerche hanno utilizzato la spettrometria in studi di base finalizzati alla valutazione delle potenzialità del telerilevamento aereo e satellitare nella discriminazione dei suoli. Altri studi hanno, invece, utilizzato la spettrometria di campo e di laboratorio in supporto alla pedologia classica, specificamente, come strumento alternativo o integrativo dei più costosi metodi classici di analisi di laboratorio, per la identificazione e quantificazione di specifici costituenti del suolo.

Nonostante le sue potenzialità, dimostrate dai risultati di numerose ricerche a livello internazionale, la

¹ La riflettanza è la frazione del flusso elettromagnetico incidente riflesso da una superficie [Nicodemus et al., 1977].

spettrometria dei suoli è una tecnica ancora poco conosciuta ed applicata a livello nazionale.

In laboratorio, la riflettanza spettrale può essere misurata con l'ausilio di uno *spettrofotometro*, su piccoli campioni di materiali. Questo strumento consente misure precise e standardizzate di *riflettanza diffusa*, ad elevata risoluzione spettrale (Bédidi e Cervelle, 1996). In campo, è possibile realizzare misure rapide e dettagliate di *riflettanza bi-direzionale*, su superfici di dimensioni variabili da qualche centimetro a diversi metri, utilizzando uno *spettroradiometro* portatile (Escadafal *et al.*, 1993; Escadafal, 1995).

Gli spettroradiometri possono essere, tuttavia, adoperati vantaggiosamente anche per misure di laboratorio (es. de Jong, 1993; Leone, 2000; Leone e Sommer, 2000). I significativi progressi registrati nell'ultimo decennio, nelle prestazioni di questi strumenti (sia in termini di qualità degli spettri che di velocità di misura), hanno accresciuto notevolmente l'interesse di ricercatori e professionisti verso l'uso della spettrometria della riflettanza bi-direzionale, di campo e di laboratorio, nell'analisi delle risorse ambientali (Curtiss e Goetz,

1994). Alcune questioni riguardanti soprattutto gli effetti dell'angolo di osservazione del sensore, rispetto al *target* necessitano di essere ulteriormente approfondite.

L'analisi visuale delle misure di riflettanza spettrale (diffusa o bi-direzionale) consente di formulare valutazioni qualitative sulle proprietà di suoli sconosciuti, per confronto con spettri di suoli noti e/o quelli di minerali di riferimento (Singer, 1982; Morris *et al.*, 1989). Valutazioni quantitative o semi-quantitative delle caratteristiche dei suoli richiedono, invece, l'adozione di opportuni metodi di parametrizzazione degli spettri di riflettanza (Torrent e Barrón, 1993), tra i quali: il calcolo del colore (es., Torrent e Barrón, 1993; Escadafal *et al.*, 1988, Nagano *et al.*, 1992; Escadafal, 1993; Nogano *et al.*, 1994; Leone e Escadafal, 2000); la normalizzazione degli spettri (es., de Jong, 1993; Leone, 2000); il calcolo delle derivate di diverso ordine delle curve di riflettanza o delle loro funzioni di remissione (es., Kosmas *et al.*, 1984, 1986; Scheinost *et al.*, 1998).

Obiettivo principale della presente tesi di dottorato è di contribuire alle conoscenze sulle potenzialità della spettrometria della riflettanza bi-direzionale nello studio

dei suoli di due aree di grande interesse agricolo e forestale della provincia di Benevento, il Fortore beneventano e la Valle telesina.

Più specificamente, lo studio si prefigge di valutare a) gli effetti dell'angolo di misura sulla riflettanza e b) le relazioni tra proprietà chimiche, fisiche e mineralogiche e risposta spettrale dei suoli nelle specifiche condizioni ambientali delle due aree di studio.

CAP. 1 COMPOSIZIONE E PROPRIETÀ FISICHE DEI SUOLI

La discussione sulla riflettanza del suolo, oggetto della presente tesi, viene condotta all'interno del concetto pedologico di suolo.

Quasi tutta la superficie terrestre è mantellata da materiale non consolidato ricoprente le rocce. Questo materiale, conosciuto come *regolite* (Brady, 1989) (figura 1), è variabile, in spessore, da pochi centimetri a decine di metri. La parte superiore della “regolite” è più vicina all'atmosfera ed è, quindi, esposta a processi di alterazione di natura fisica, chimica e biologica.

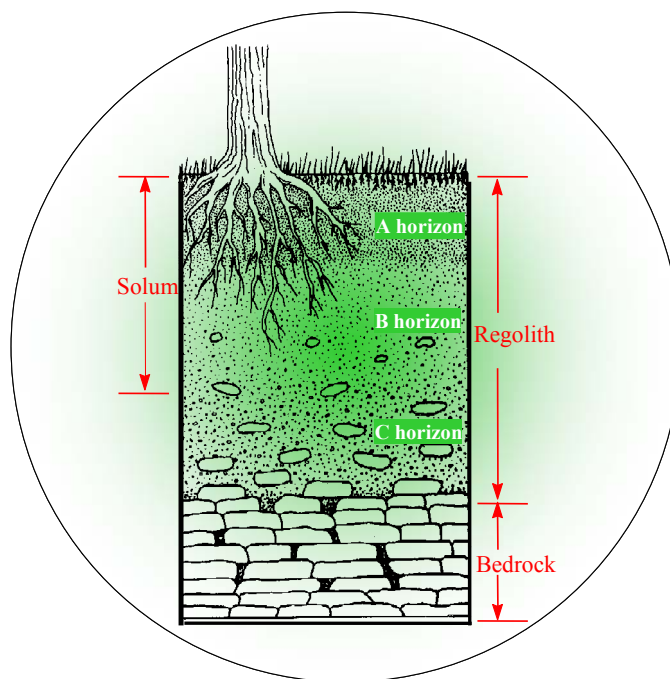


Figura 1. Posizione relativa del regolite, del suolo, e della sottostante roccia consolidata. (da Brady, 1989, mod. A.P. Leone).

La conseguenza di questi processi è lo sviluppo di strati orizzontali chiamati orizzonti che si distinguono per composizione e proprietà fisiche. Solo la parte superiore di materiali alterati e stratificati è considerato “suolo” dai pedologi.

I suoli si distinguono dai materiali sottostanti per la presenza di sostanza organica, radici di piante, organismi viventi ed orizzonti. Pertanto, i suoli non sono soltanto un materiale litologico non consolidato, ma contengono prodotti minerali ed organici risultanti dall’alterazione, in associazione con acqua e aria, e con vario grado di consolidazione, struttura e stratificazione. Le proprietà, le relative concentrazioni, le organizzazioni e le interrelazioni dei materiali pedologici influenzano, tutti, la riflessione dell’energia solare da parte dei suoli.

I principali componenti dei suoli sono solidi inorganici, sostanze organiche, aria ed acqua. I componenti inorganici di gran parte dei suoli consistono principalmente in minerali cristallini, ma sono presenti anche sostanze non cristalline (Jackson *et al.* 1981).

Nell’uso comune, il termine minerale del suolo racchiude sia i materiali inorganici cristallini, sia quelli

non cristallini. Le sostanze organiche sono costituite da radici, residui di piante ed organismi viventi del suolo. Lo spazio lasciato tra le particelle di questi materiali solidi del suolo è occupato dall'acqua e dall'aria in concentrazione variabile. Da notare che tutte le fasi della materia: solida, liquida e gassosa, sono considerate componenti integrali del suolo.

1.1 I minerali del suolo

I minerali del suolo derivano dall'alterazione delle rocce e sono classificati come primari e secondari, a seconda delle origini. I minerali primari sono componenti di rocce ignee, eruttive e metamorfiche e si sono formati a temperature e pressioni maggiori di quelli trovati sulla superficie della terra. I minerali primari sono incorporati nel suolo quando le rocce si disintegrano in seguito all'azione meteorologica.

I minerali secondari sono formati dall'alterazione chimica dei minerali primari. I minerali primari si trovano soprattutto nella sabbia e nelle frazioni sabbiose e argillose del suolo. Il quarzo, sebbene comprenda solo il

12% dei minerali delle rocce ignee, è il più abbondante minerale primario nel suolo, in conseguenza della sua elevata resistenza all'alterazione chimica. La discussione sulle proprietà della riflettanza di questi minerali è complicata dalle sostituzioni isomorfe (Hunt e Salisbury, 1970). Queste avvengono quando differenti atomi occupano lo stesso sito in uno strato cristallino. Il calcio, il magnesio o il ferro, per esempio, possono occupare lo stesso sito in un pirosseno $(\text{Ca, Mg, Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_6$. Il rapporto tra il numero totale degli atomi di calcio, magnesio e ferro e quelli di silicio o di ossigeno rimane costante, tuttavia le proporzioni relative dei tre elementi intercambiabili possono variare, dando luogo ad una serie di sostituzioni isomorfe. Queste ultime avvengono in tanti altri minerali primari ed in diversi membri delle stesse serie isomorfe mostrando diverse proprietà riflettenti (Hunt e Salisbury, 1970).

Inoltre, i minerali, in natura, sono raramente puri, poiché elementi traccia sono spesso intrappolati nella struttura cristallina durante la ricristallizzazione. Queste impurità influenzano il colore ed altre proprietà riflettenti dei minerali. La purezza, la composizione elementare e la

struttura cristallina dei minerali primari sono tutti fattori che determinano la riflettanza del suolo.

I minerali primari sono decomposti in minerali secondari sia attraverso l'alterazione chimica dei minerali primari, sia attraverso la ricristallizzazione e la decomposizione dei prodotti. L'acqua gioca un ruolo importante nella decomposizione chimica, sia come reagente, sia fornendo alle specie ioniche reagenti in soluzione.

I prodotti più abbondanti dell'alterazione chimica sono i minerali argillosi e gli ossi-idrossidi di ferro, alluminio, silicio e titanio. I processi di alterazione producono anche carbonati, solfati e fosfati. Questi minerali secondari tendono ad essere stabili nel suolo in quanto si formano alle temperature e pressioni dell'ambiente pedologico. La frazione argillosa dei suoli è prevalentemente composta da minerali secondari.

I minerali argillosi sono i “fillosilicati” cristallini (Jackson *et al.* 1981), nei quali foglietti atomici di tetraedri di silicio, sono legati a foglietti di ottaedri di alluminio. I minerali argillosi più abbondanti nei suoli sono le caoliniti con una struttura 1:1 e le smectiti e le

illiti con struttura 2:1. Ogni strato nella struttura 1:1 consiste in un foglietto tetraedrico di silicio legato ad un foglietto ottaedrico di alluminio. Ogni strato nella struttura 2:1 è formato da un foglietto tetraedrico impacchettato tra due foglietti ottaedrici. Altri minerali argillosi meno abbondanti nei suoli includono la clorite e vermiculite.

1.2 La sostanza organica

La sostanza organica del suolo è costituita da piante decomposte e residui animali, sostanze derivate dai prodotti decomposti, microrganismi e piccoli animali che dimorano nel suolo. Questi materiali sono catalogati sia come sostanze non umiche, sia come sostanze umiche. Le sostanze non umiche sono come componenti fisici e chimici di piante o tessuti animali ancora riconoscibili. Esse includono proteine, peptidici, aminoacidi, grassi, cere ed acidi organici. Tali sostanze sono rapidamente decomposte dai microrganismi e rapidamente disperse nel suolo. La decomposizione lascia sia i componenti resistenti delle piante superiori d'origine (es, oli, grassi, cere e lignina) sia i nuovi componenti sintetizzati dai

microrganismi e trattenuti come parte del loro tessuto (es: polisaccaridi e poliurenoidi). Questi prodotti della decomposizione formano un complesso e un miscuglio resistente di sostanze amorfe e colloidali di colore bruno o bruno scuro chiamato humus (Brady, 1989).

L'humus costituisce il 65-75% delle sostanze organiche in suoli minerali e può presentarsi come una sostanza discreta nel suolo o come rivestimento di particelle minerali. Può anche agire come legante tra le particelle negli aggregati.

I suoli minerali contengono meno del 20% di sostanze organiche e coprono più del 95% della superficie terrestre. In ambiente Mediterraneo i suoli minerali contengono tipicamente 1-3% sostanze organiche. Nonostante questo basso contenuto, le sostanze organiche esercitano una profonda influenza sulle proprietà dei suoli minerali, quali la struttura, la lavorabilità, la fertilità, la capacità di ritenzione idrica ed in particolare, la riflettanza. I suoli sviluppati in ambienti delle praterie semi-aride contengono abbondante humus, che conferisce loro una pigmentazione scura. Questa pigmentazione è meno intensa nei suoli delle regioni temperate-umide e ancora meno apparente nei suoli

tropicali (Brady, 1989). Le sostanze organiche dei suoli possono, quindi, influenzare fortemente la riflettanza, ma tale influenza è fortemente dipendente dal clima e dall'ambiente.

1.3 L'acqua e l'aria del suolo

Lo spazio poroso lasciato tra le particelle e gli aggregati dei materiali solidi del suolo sono riempiti di acqua e aria in concentrazione variabile. L'acqua del suolo è una soluzione contenente sali disciolti. Molti dei sali sono necessari per la crescita delle piante, e occorre un costante scambio di ioni tra la fase solida del suolo e quella liquida e tra quest'ultima e le radici della pianta.

L'aria del suolo differisce da quella atmosferica per alcuni aspetti. L'umidità relativa dell'aria del suolo è di solito prossima al 100%. A causa dell'attività microbica, nel suolo si rinviene una più alta concentrazione di CO_2 e una più bassa concentrazione di O_2 rispetto all'aria atmosferica (Brady, 1989). L'aria del suolo è spinta fuori dai pori quando l'acqua del suolo è persa per evapotraspirazione e drenaggio gravitazionale. Questa naturale fluttuazione di concentrazione dell'acqua e

dell'aria del suolo causa frequenti variazioni temporali della riflettanza. L'acqua è ritenuta nei pori del suolo dalle forze di attrazione capillare. A causa della natura polare delle molecole di acqua, i solidi del suolo attraggono le molecole di acqua, dando luogo all'adsorbimento di acqua sulle particelle superficiali. Esiste una mutua attrazione (coesione) anche tra molecole di acqua cosicché, tali molecole adsorbite sulle particelle superficiali attraggono altre molecole lontane rimosse da altre superfici. La forza con la quale le molecole di acqua sono ritenute nei pori diminuisce all'aumentare della distanza da una particella di superficie. Questi sono gli stessi tipi di forze di attrazione che causano la risalita di acqua in un tubo capillare.

L'affinità del suolo per l'acqua è caratterizzata dal suo potenziale (o tensione dell'acqua, espressa in bar) il quale rappresenta lo stato energetico dell'acqua del suolo relativo ad un ipotetico volume di acqua pura libera, allo stesso posto. L'energia potenziale dell'acqua nel suolo è minore di quella pura (libera) a causa dell'attrazione dei solidi del suolo per l'acqua e dei sali in essa disciolti. Fino a che l'acqua tende a scorrere da un punto ad alto

potenziale ad uno a basso potenziale, il potenziale è spesso trattato come una suzione positiva o tensione, responsabile dell'attrazione e della ritenzione idrica. Pertanto, la tensione dell'acqua cresce nella misura in cui decresce l'energia potenziale del suolo.

L'acqua del suolo può essere suddivisa in categorie, per scopi descrittivi, in base alla sua tensione. L'acqua che viene drenata velocemente dal suolo dopo la saturazione è detta *acqua gravitazionale*. Generalmente, essa occupa i pori più grandi ad una pressione di 0.1-0.2 bar. *L'acqua capillare* è, invece, trattenuta nei pori più piccoli dalle forze d'attrazione capillari, ad una pressione compresa tra 0.1-31 bar. Essa rappresenta la principale fonte per la crescita della vegetazione. L'acqua adsorbita fortemente dai solidi del suolo è ad una pressione superiore a 31 bar rappresenta *l'acqua igroscopica* (Brady, 1989). In suoli più asciutti, l'acqua del suolo può essere vista come formata da una pellicola di acqua igroscopica e capillare che circonda le particelle del suolo o occupa gli spazi tra particelle adiacenti.

1.4 La tessitura e la struttura del suolo

La *tessitura* del suolo riguarda la distribuzione (in base alla grandezza) delle particelle minerali del suolo. La disposizione e l'aggregazione fisica di queste particelle conferisce una *struttura* al suolo. Tessitura e struttura determinano l'ammontare dei pori disponibili in un suolo che possono essere occupati dall'acqua e dall'aria. La *porosità* definisce il volume relativo e la distribuzione della dimensione dei pori. I suoli simili per composizione mineralogica e tessitura possono avere differente struttura e porosità.

Le strutture del suolo sono descritte come di forma appiattita, prismica, poliedrica e sferoidale (Brady, 1989).

Agricoltori e pedologi, osservano la tessitura sfregando tra il pollice e l'indice un po' di suolo. Sfregando analizzano al tatto le particelle all'interno degli aggregati, o la tessitura, che è determinata mediante rottura del suolo e dall'ampio intervallo di dimensioni di particelle all'interno dei suoli minerali. Mentre i metodi di laboratorio sono utilizzati per le misure oggettive delle proporzioni relative delle classi di dimensione delle particelle.

Il continuum della dimensione delle particelle in un campione di suolo può variare di più di tre o quattro ordini di grandezza. Benché la tessitura del suolo possa essere caratterizzata più adeguatamente da funzioni matematiche di distribuzione, essa è più facilmente e comunemente descritta determinando la proporzione relativa delle frazioni di particelle in relazione alla loro massa totale.

Le descrizioni della tessitura sono ulteriormente facilitate dalla definizione delle classi tessiturali, in base alle proporzioni relative delle particelle di sabbia, limo e argilla.

La tessitura del suolo e la relativa mineralogia hanno una forte influenza sulle capacità di assorbimento quali lavorabilità, fertilità, densità apparente, proprietà termiche, idrauliche e riflettanza. In particolare, i suoli sabbiosi tendono ad essere più chiari dei suoli argillosi. Inoltre, la presenza di frammenti rocciosi (particelle con dimensione $> 2\text{mm}$), modificano la tessitura e le proprietà fisiche e la riflettanza dei suoli. Poiché la distribuzione della dimensione delle particelle minerali non è generalmente soggetta a rapida alterazione nei suoli, la tessitura è considerata una proprietà del suolo

relativamente costante e la sua determinazione è un'esigenza basilare per la descrizione di un suolo.

La struttura del suolo definisce l'organizzazione fisica e l'aggregazione delle particelle del suolo. La formazione di aggregati in un suolo generalmente crea sulla superficie grandi pori che favoriscono il drenaggio e l'aerazione. Benché la dimensione, la forma e la stabilità degli aggregati sono difficili da quantificare, alcuni tipi comuni di aggregati e strutture di suoli sono riconosciuti dai pedologi ed usati nella descrizione dei suoli.

La struttura del suolo insieme alla tessitura e alla composizione sono le proprietà primarie del suolo che controllano il movimento dell'acqua, il trasferimento di calore, la porosità, l'aerazione, la densità apparente e riflettanza.

CAP. 2 INTERAZIONE DELLA RADIAZIONE CON IL SUOLO

In accordo con i principi della meccanica quantistica, per un singolo elemento chimico esistono alcuni possibili stati in cui esso può esistere, ciascuno dei quali possiede un caratteristico livello di energia. L'intervallo di stato ed il livello di energia associato sono unici per ciascun elemento. L'energia elettromagnetica è emessa o assorbita quando un atomo passa da un caratteristico livello di energia ad un altro. Tale passaggio è definito *transizione energetica*.

Le transizioni nei livelli di energia dei sistemi molecolari determinano cambiamenti nei moti dei nuclei atomici o nello stato energetico degli elettroni. I moti dei nuclei possono essere *transizionali*, *rotazionali* o *vibrazionali*. Nei suoli, le interazioni con la radiazione luminosa determinano soprattutto moti vibrazionali e stati di energia elettronica, poiché in molti materiali del suolo le transizioni molecolari e rotazionali sono limitate (Irons *et al.*, 1989; Drury, 1993).

2-1 Processi vibrazioni

Le vibrazioni transizionali causano oscillazioni nella disposizione relativa degli atomi componenti le molecole. Tali oscillazioni allungano i legami molecolari (*molecular bond stretching*) o curvano gli angoli fra i legami (*interbond angles bending*). Le transizioni nello stato energetico vibrazionale sono associate all'emissione o all'assorbimento di radiazione nella porzione infrarossa dello spettro. Le transizioni più importanti riguardano gli ioni ossidrile (OH^-) e le molecole di acqua inglobate nella struttura dei minerali del suolo o presenti nel suolo come inclusioni fluide (Hunt and Salisbury, 1970; Clark *et al.*, 1990). Altre importanti transizioni vibrazionali sono associate agli ioni CO_3^{2-} dei carbonati (Hunt and Salisbury, 1971; Clark *et al.*, 1990).

Le molecole polari dell'acqua hanno tre transizioni vibrazionali (figura 3), risultanti dall'allungamento simmetrico del legame O-H (*symmetrical stretch*, ν_1), dalla curvatura dell'angolo fra i legami O-H-O (*symmetrical bend*, ν_2) e dall'allungamento asimmetrico del legame O-H (*asymmetrical stretch*, ν_3).

Negli spettri di trasmissione del vapore d'acqua, queste vibrazioni producono tre bande fondamentali a 2740, 6270 e 2666 nm, rispettivamente; negli spettri di trasmissione dell'acqua liquida, le tre bande si spostano a 3106, 6080 e 2903 nm (Hunt and Salisbury, 1970; Clark *et al.*, 1990).

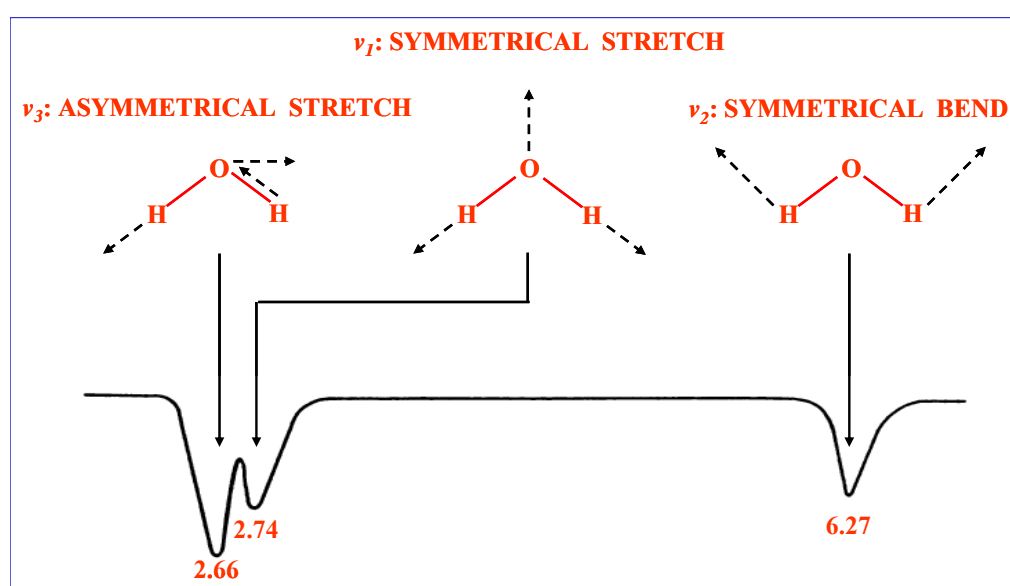


Figura 2. Modi vibrazionali della molecola d'acqua (da. Hunt, 1980, mod. A.P. Leone).

Le bande fondamentali dell'acqua sono attive nel NIR e nel SWIR. Esse producono, cioè, bande d'assorbimento più deboli nelle predette regioni spettrali, dovute a modi armonici (transizioni vibrazionali dal livello energetico fondamentale ad un livello energetico due o più volte superiore) e a combinazioni di toni delle bande

fondamentali; queste ultime sono attribuite alla scissione di un ‘quanto’ di radiazione assorbito, con conseguente innalzamento del livello di energia in più di un modo vibrazionale (Irons *et al.*, 1989).

Le principali bande prodotte dalle molecole di acqua isolate nel NIR-SWIR si verificano vicino a 1875 nm ($v_2 + v_3$), 1454 nm ($2v_2 + v_3$), 1379 nm ($v_1 + v_3$), 1135 nm ($v_1 + v_2 + v_3$) e 942 nm ($2v_1 + v_3$). Negli spettri dei minerali dei suoli (vedi ad es., figura 3), ovunque l’acqua sia presente, appaiono due caratteristiche bande a 1400 nm (armonica del modo stretching, $2v_3$) e a 1900 nm (combinazione dei modi bending e stretching, $v_2 + v_3$). La presenza simultanea di entrambe le bande a 1400 e 1900 nm è diagnostica della presenza di molecole d’acqua indissociate nella struttura, in diverse forme (acqua di idratazione o intrappolata nel reticolo cristallino). In assenza della banda a 1900 nm, la comparsa della sola banda a 1400 nm indica, invece, la presenza del gruppo OH nei minerali (silicati e minerali d’alterazione) del suolo (Hunt and Salisbury, 1970; Clark *et al.*, 1990).

In ogni caso, quando si realizzano misure di campo, le bande a 1400 e 1900 nm sono completamente coperte

dagli effetti del vapore d'acqua atmosferico, pertanto, esse sono utilizzabili soltanto per indagini di laboratorio (Drury, 1993).

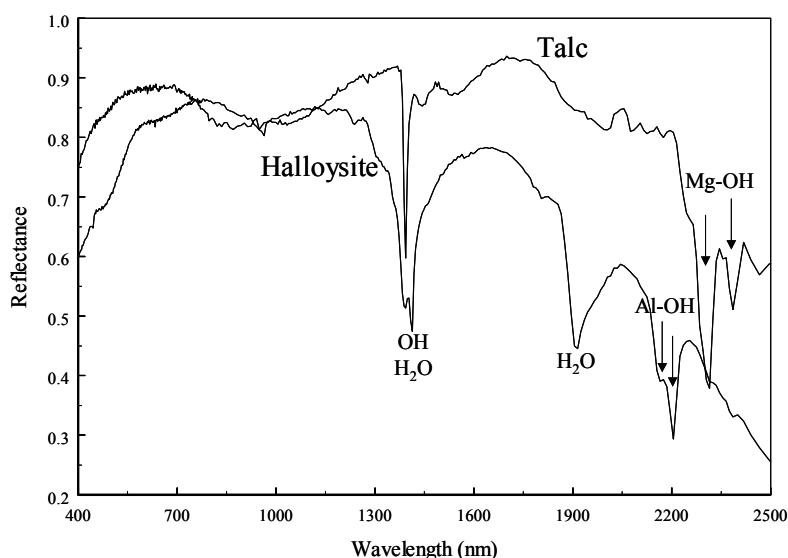


Figura 3. Spettri di riflettanza dell'alloysite $[Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8 \cdot 4H_2O]$ e del talco $[Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2]$ nell'intervallo spettrale 400 – 2500 nm. Sono indicate le posizioni delle principali bande nell'infrarosso vicino e nelle onde corte infrarosse causate da armonici e combinazioni di toni nei modi stretching e bending a carico dell' H_2O , degli ioni ossidrili OH e dei legami metallo-ossidrile (Al–OH e Mg–OH) [origine degli spettri: ENVI 3.2 spectral library, 1999].

Le transizioni fondamentali dovute all'allungamento del legame O–H possono causare bande d'assorbimento in combinazione con altre transizioni, le più importanti delle quali coinvolgono la curvatura dei legami metallo-ossidrile Mg–OH e Al–OH, per produrre bande vicino a 2300 e 2200 nm, rispettivamente (Clark *et al.*, 1990; Drury, 1993). In alcune situazioni, le bande dovute ad OH risultano

raddoppiate (doublet), indicando che OH è situato in due posizioni leggermente differenti o è attaccato a due differenti metalli (Elachi, 1987).

Nei carbonati, esistono quattro modi vibrazionali del legame C–O nello ione planare CO_3^{2-} : l'allungamento simmetrico a 9407 nm (*symmetrical stretch*, ν_1); la curvatura fuori dal piano a 11400 nm (*out-of-plane bend*, ν_2); l'allungamento simmetrico a 14150 nm (*symmetrical stretch*, ν_3) e la curvatura nel piano a 14700 nm (*in-plane bend*, ν_4). Le bande fondamentali dello ione CO_3^{2-} producono bande d'assorbimento tra 1900 e 2550 nm dovute ad armoniche e combinazioni di toni (Hunt and Salisbury, 1971). Le due bande più intense si verificano tra 2500 e 2550 nm ($\nu_1 + 2\nu_3$) e tra 2300 e 2350 nm ($3\nu_3$). Tre bande più deboli si verificano, invece, tra 2120 e 2160 nm ($\nu_1 + 2\nu_3 + \nu_4$ o $3\nu_1 + 2\nu_4$), tra 1970 e 2000 nm ($2\nu_1 + 2\nu_3$) e tra 1850 e 1870 nm ($\nu_1 + 3\nu_3$). La posizione delle bande, all'interno dei predetti intervalli, varia con la composizione dei carbonati, così come evidente negli spettri di riflettanza dei campioni di calcite pura (CaCO_3) e di dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) con tracce di calcite illustrati nella figura 4.

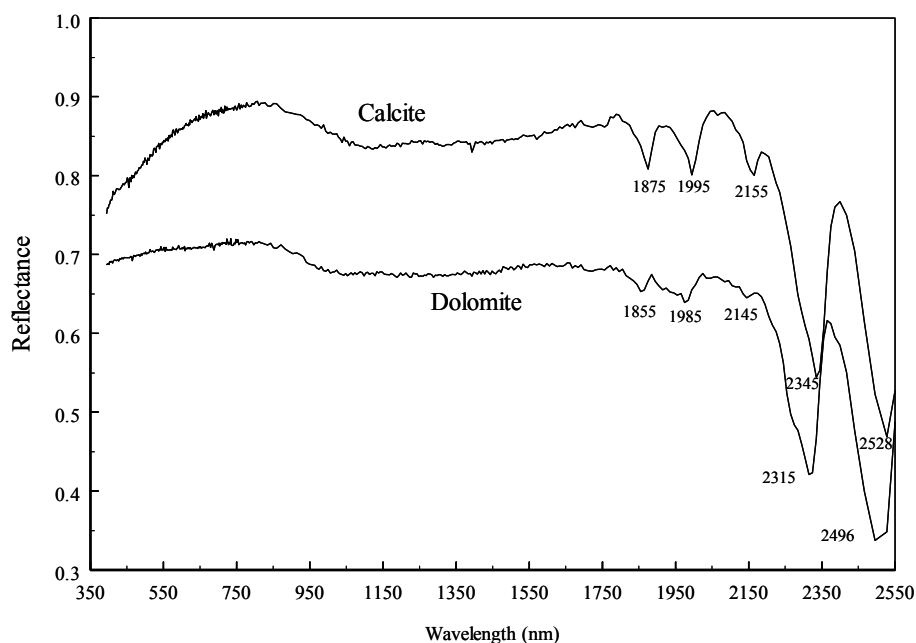


Figura 4. Spettri di riflettanza della calcite (CaCO_3) e della dolomite [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$] nell'intervallo spettrale 300 – 2550 nm. Sono riportate le lunghezze d'onda in corrispondenza delle bande causate dai processi vibrazionali a carico del legame C–O dello ione CO_3^{2-} [origine degli spettri: ENVI 3.2 spectral library, 1999].

2.2 Processi transizionali

Le transizioni elettroniche possono essere causate da cambiamenti del livello energetico nello strato elettronico 'd', all'interno del campo cristallino dei minerali (crystal field effect) (Vane e Goetz, 1988). In una molecola, gli elettroni di valenza di atomi adiacenti formano coppie che costituiscono i legami chimici che tengono uniti gli atomi stessi. Nel caso degli elementi metallici di transizione, quali ferro, manganese, cromo e gli strati interni degli

atomi rimangono solo parzialmente occupati. Questi strati contengono elettroni liberi, eccitabili dai campi elettrostatici che circondano l'atomo, determinati dalla circostante struttura cristallina (Elachi, 1987).

Un altro tipo di transizione elettronica, chiamata trasferimento di carica (*charge-transfer*), risulta dalla presenza di ioni metallici, che hanno energia tale da non essere fortemente attaccati ad alcun particolare ione, e pertanto possono trasferirsi da uno ione ad un altro. Il più comune trasferimento di carica coinvolge la migrazione di elettroni dal ferro all'ossigeno ed è responsabile del rapido declino della riflettanza verso il blu, negli spettri di tutti minerali contenenti ferro (Drury, 1993).

Le bande prodotte dai processi di transizione elettronica sono facilmente distinguibili da quelle prodotte dai processi vibrazionali, in base alla loro apparenza e alla loro posizione generale sullo spettro (Hunt e Salisbury, 1970). Le transizioni elettroniche richiedono, infatti, livelli più elevati di energia di eccitazione, rispetto alle transizioni vibrazionali (Drury, 1993), pertanto, producono bande molto larghe che si verificano principalmente nell'ultravioletto, estendendosi con decrescente frequenza

nel visibile e più raramente nell'infrarosso. Il limite usuale corrisponde ad una banda del ferro vicino a 1000 nm (Hunt e Salisbury, 1970).

CAP. 3 PROPRIETÀ SPETTRALI DEI SUOLI

La riflettanza del suolo è una proprietà cumulativa derivante dal comportamento spettrale intrinseco di combinazioni eterogenee di minerali, sostanza organica e acqua (Baumgardner *et al.*, 1985; Irons *et al.*, 1989). Oltre alla composizione, anche la distribuzione della dimensione delle particelle e la loro organizzazione giocano un ruolo importante sulla riflettanza (Madeira Netto, 1995).

3-1 Informazioni contenute negli spettri del suolo

Diversi autori hanno studiato una grande quantità di spettri di suoli e hanno determinato un numero elevato di curve rappresentative della variazione della riflettanza.

Obukhov e Orlov (1964) e Condit (1970, 1972) hanno presentato tre tipi di curve fondamentali nella regione spettrale 400- 800 nm. Stoner (1979) e Stoner and Baumgardner (1981) studiando 485 suoli nell'intervallo di lunghezza d'onda da 520 a 2320 nm hanno definito 5 tipi di curve, che hanno posto in relazione ai composti fondamentali del suolo (figura 5)

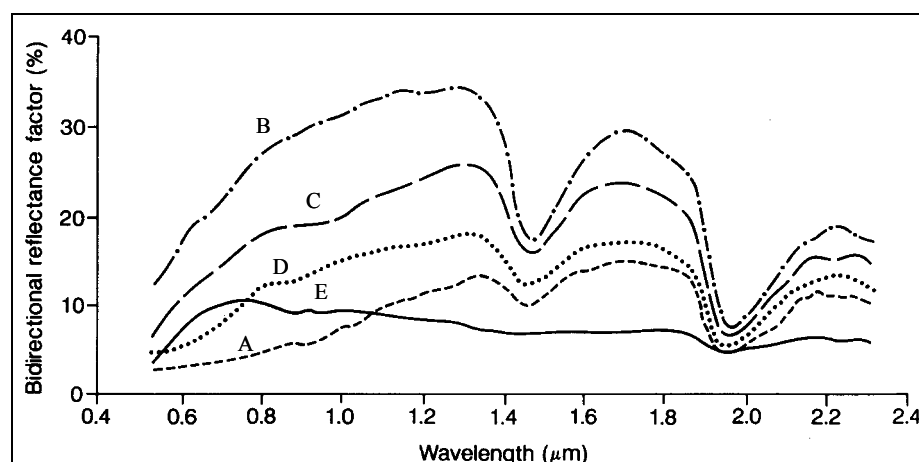


Figura 5. Caratteristici spettri di riflettanza bi-direzionale dei suoli. Curva A: suoli con elevato (> 2%) contenuto di sostanza organica e tessitura fine; Curva B: suoli con basso (<2%) contenuto di sostanza organica e basso (<1%) contenuto di ossidi di ferro; Curva C: suoli con basso (>2%) contenuto di sostanza organica e medio (1-4%) contenuto di ossidi di ferro; Curva D: suoli con elevato (>2%) contenuto di sostanza organica, basso (<1%) contenuto di ossidi di ferro e tessitura moderatamente grossolana; Curva E: suoli con elevato (>4%) contenuto di ossidi di ferro e tessitura fine [da: *Stoner e Baumgardner, 1981, mod.*].

Altri autori sono stati capaci di ridurre la dimensionalità dei dati spettrali applicando tecniche statistiche. Queste tecniche consistono nel definire un minimo numero di bande che, usate insieme a curve chiave (determinate attraverso l'analisi multivariata) possono riprodurre l'intero spettro. Prince (1900) ha mostrato che solo 4 larghe bande: 930-1103 nm; 2030 –2310 nm; 630-740 nm; 1610- 1800 nm e quattro curve chiave spiegano più del 99% della variabilità dei dati di riflettanza da 550 a 2320

nm di 564 suoli. Anche Huete ed Escadafal (1991) mostrano quattro bande (410, 540, 610, 900 nm) e quattro curve chiave, alle quali è possibile relazionare le proprietà biofisiche del suolo, le curve di riflettanza spettrale (400 e 900 nm) di 46 suoli. I componenti utili per la determinazione delle curve chiave sono sostanza organica, ematite e goethite.

Comunque altri materiali del suolo lasciano il loro segno sugli spettri di riflettanza. Tra questi, i minerali argillosi come caolinite e montmorillonite; gli ossidi di alluminio e il titanio, calcite, gibbsite, ecc. Un ampio lavoro è stato pubblicato da Hunt, Salisbury *et al.*, (1970-1976) che descrive le proprietà spettrali di minerali e rocce ed è una fonte preziosa di informazioni sulle proprietà della riflettanza dei suoli. Più recentemente, due estese review sulle proprietà spettrali dei suoli sono state realizzate da Madeira Netto (1995) e Leone (2000). Una sintesi di quanto riportato nella letteratura specialistica è di seguito illustrata.

3.2 Minerali argillosi

I minerali argillosi più frequenti nei suoli sono la caolinite e la montmorillonite. La loro riflettanza spettrale (figura 6) presenta caratteristiche bande nella regione dell'infrarosso centrate a 1400 ed a 2200 nm, dovute, rispettivamente, a iperoni del moto fondamentale OH-*stretching* ed a combinazioni coinvolgenti modi OH-*stretching* e Al-OH *bending*. Poichè la montmorillonite presenta anche acqua inglobata, una forte banda di assorbimento dovuta all'acqua è anche presente a 1400 ed a 1900 nm. Anche se l'assorbimento dei due minerali si sovrappone a 2200 nm la forma delle bande è abbastanza differente.

Hauff *et al.* (1990) e Kruse *et al.* (1991) hanno parlato dell'identificazione di caolinite e smectite nei materiali contenenti un miscuglio di fillosilicati e della possibilità di stimare la proporzione di caolinite considerando l'asimmetria delle bande di assorbimento a 2200 nm.

Un altro miscuglio di minerali comune nei suoli tropicali è formato da caolinite e gibbsite. Le proporzioni di questi minerali nella paragenesi caolinite-gibbsite è un

importante indicatore del grado di alterazione del suolo, abitualmente impiegato nella cartografia dei suoli.

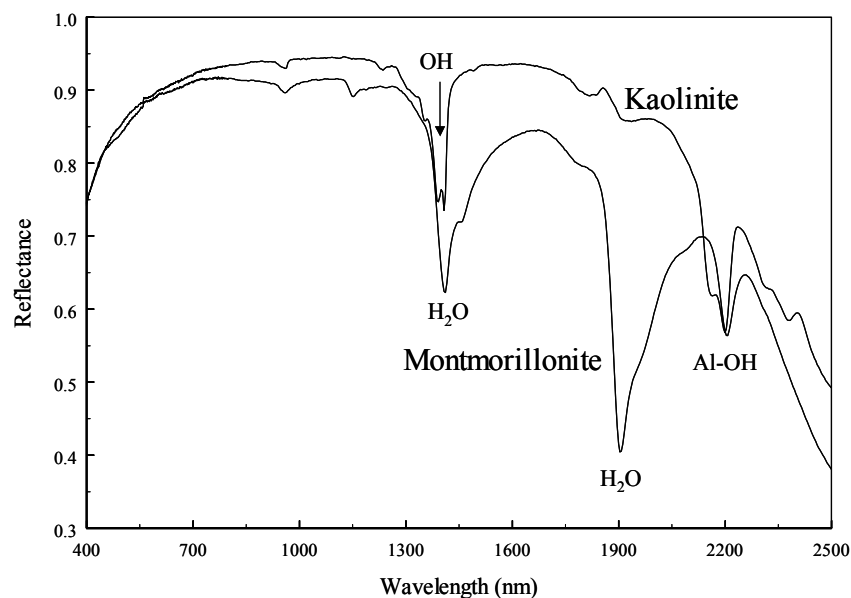


Figura 6. Spettri di riflettanza della caolinite $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$ e della montmorillonite $[\text{Na}_{0.33}(\text{Al}_{1.67}\text{Mg}_{0.33})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$. Sono evidenti a) la forte banda di assorbimento della montmorillonite a 1900 nm causata dall'acqua inglobata nella struttura cristallina e b) la forma differente delle bande intorno a 2200 nm (O-H *stretching* + Al-H *bending*) negli spettri dei due minerali [origine degli spettri: *ENVI 3.2 spectral library, 1999*].

Madeira Netto (1991) ha mostrato che i dati spettrali tra 2000 e 2300 nm permettono una chiara identificazione della presenza di questi due minerali e la determinazione del rapporto tra caolinite e gibbsite nei latosuoli brasiliani. Le procedure applicate prendono in considerazione l'intensità degli assorbimenti di caolinite e gibbsite, centrati rispettivamente a 2200 nm ed a 2265 nm.

Stoner e Baumgardner (1980) hanno presentato gli spettri medi dei suoli per quattro classi mineralogiche, caolinitica, montmorillonitica, gibbsitica e micacea. Comunque, la descrizione delle curve prende in considerazione aspetti che non sempre sono direttamente relazionati alle caratteristiche intrinseche degli spettri dei suoli. Ad esempio i suoli montmorillonitici sono risultati caratterizzati da una più bassa riflettanza nel visibile fino a 1000 nm a causa del loro alto contenuto di sostanza organica mentre suoli ricchi di caolinite hanno mostrato una più ampia banda di assorbimento a 900 nm, attribuita agli ossidi di ferro, che sono spesso associati a questi suoli.

Un altro minerale silicato comune nei suoli è l'illite ($\text{Al}_2(\text{Si}_{3.85}\text{Al}_{0.15})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$). Nei suoli della Terra Rossa, tipici di regioni a clima mediterraneo (Colombo *et al.*, 1996), questo minerale domina la frazione argillosa (50-60%) ed è associato alla caolinite (Colombo e Terribile, 1994). Il suo spettro di riflettanza (figura 7) presenta due bande acqua-ossidrile a 1400 e 1900 nm ed una bande vicino a 2212 nm, dovuta alla curvatura del legame Al-OH. Quest'ultima determina anche due bande addizionali a

2336 e 2436 nm la cui presenza consente di distinguere l'illite dalla caolinite e dalla montmorillonite (Clark *et al.*, 1990; Ben-Dor, 2002).

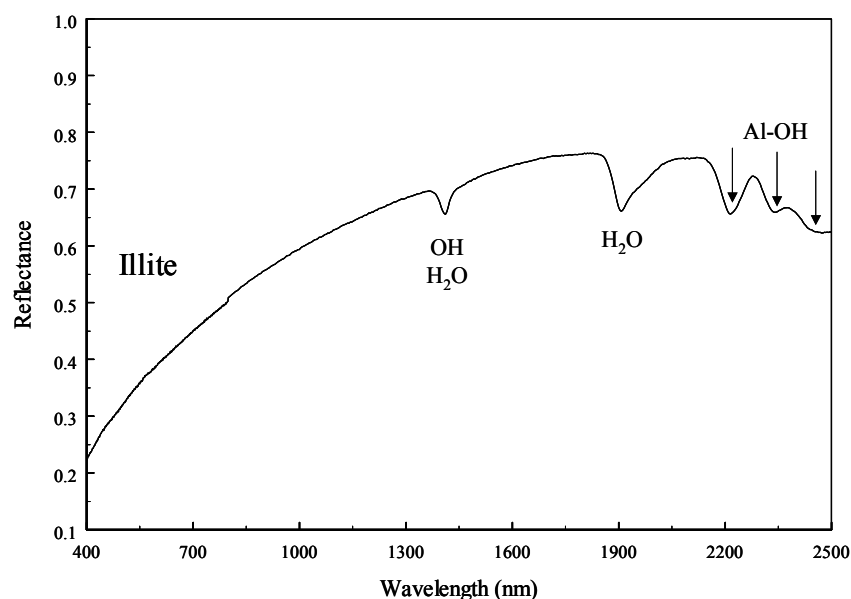


Figura 7. Spettro di riflettanza dell'illite $[Al_2(Si_{3.85}Al_{0.15})O_{10}(OH)_2]$ nell'intervallo spettrale 400 – 2500 nm [origine degli spettri: *ENVI 3.2 spectral library, 1999*].

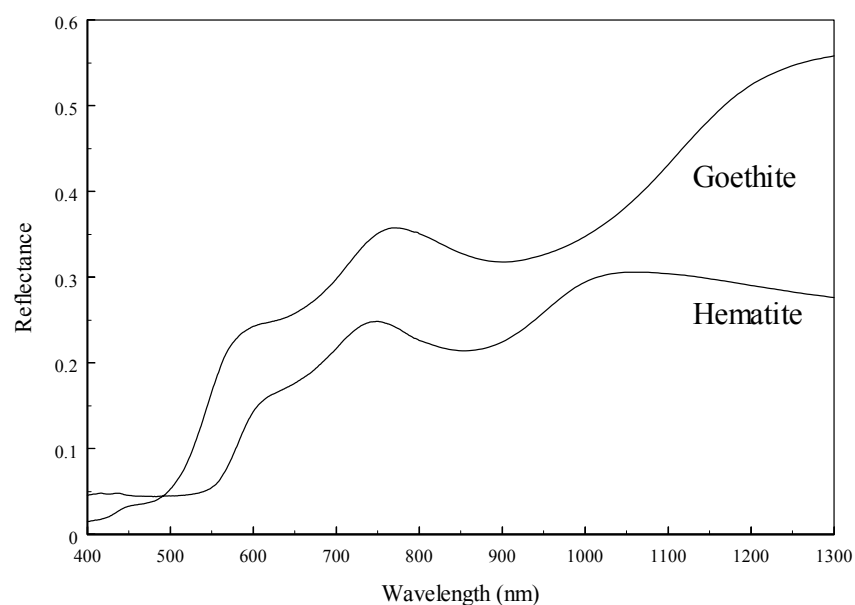
3.3 Ossidi di ferro

Goethite ($FeOOH$) ed Ematite (Fe_2O_3) sono i più frequenti minerali ferrici (Fe^{3+}) nel suolo. Essi risultano dall'ossidazione del ferro presente nei minerali primari, come Fe^{2+} , durante i processi di alterazione. La predominanza dell'uno o dell'altro minerale è stato rapportato a fattori pedoclimatici e la comprensione della

loro presenza è importante per lo studio dei suoli tropicali (Schwertmann and Taylor, 1977; Kampf and Schwertmann, 1983; Curi and Franzmeier, 1984; Macedo and Bryant, 1987).

Ematite e goethite mostrano differenti bande d'assorbimento nel VIS e NIR (figura 8), dovute, secondo Sherman e Waite (1985) a tre singole transizioni elettroniche ${}^4T_1 \leftarrow {}^6A_1$, ${}^4T_2 \leftarrow {}^6A_1$, e $({}^4E; {}^4A_1) \leftarrow {}^6A_1$, e a una coppia di transizioni elettroniche (*Electronic Pair Transition*, EPT) $({}^4T_1 + {}^4T_1) \leftarrow ({}^6A_1 + {}^6A_1)$.

EPT determina la posizione della banda d'assorbimento (530 nm per l'ematite e 480 nm per la goethite) strettamente legata alla tinta degli ossidi di ferro: rosso per l'ematite e giallo-bruno per la goethite (Baumgardner *et al.*, 1985).



Tipo di transizione	Posizione della banda di assorbimento (nm)	
	Ematite	Goethite
${}^4T_1 \leftarrow {}^6A_1$	885	915
${}^4T_2 \leftarrow {}^6A_1$	650	650
${}^2({}^4T_1) \leftarrow 2({}^6A_1)$	530	480
${}^4E, {}^4A_1 \leftarrow {}^6A_1$	445	435

Figura 8. Spettri di riflettanza della goethite (FeOOH) e dell'ematite (Fe_2O_3) nella regione 400 – 1300 nm [origine degli spettri: *ENVI 3.2 spectral library*, 1999]. L'attribuzione e l'esatta posizione delle differenti bande d'assorbimento sono mostrate nella tabella [da: Sherman e Waite, 1985] (da Leone, 2000).

Kosmas et al., (1984) hanno utilizzato la derivata seconda dei dati spettrali per definire l'esatta posizione dei picchi di assorbimento delle transizioni $2^6A_1 \rightarrow 2^4T_1$ in miscele di goethite e ematite, trovando una buona correlazione tra questa posizione e le relative proporzioni dei due minerali.

Numerosi lavori hanno mostrato la possibilità di correlare i parametri del colore, estratti dalla riflettanza spettrale del suolo, e gli ossidi di ferro contenuti nel suolo.

Torrent *et al.* nel 1980 hanno mostrato una buona correlazione tra un indice del colore, ottenuto in base alle notazioni Munsell, hue, chroma e value, e l'ematite contenuta nei suoli. Successivamente Torrent and Barrón (1993) hanno definito un'altra equazione, basata sulle coordinate cromatiche CIE, x, y, Y%, che hanno mostrato le migliori correlazioni con ematite, rispetto al caso precedente. Infine Barrón and Torrent (1986) hanno ottimizzato questa relazione. Madeira Netto (1991) ha utilizzato i parametri del colore: lunghezza d'onda dominante, saturazione e luminosità per definire l'espressione che può essere usata per stimare l'ematite contenuta nel suolo.

Recenti studi sono stati capaci di relazionare gli indici derivati dalle bande TM e SPOT agli ossidi di ferro nel suolo dei. Fraser (1991) ha mostrato la possibilità di discriminare la predominanza dei tipi di ossidi di ferro in ambienti aridi e semi aridi usando il rapporto TM3/TM1.

Questi stessi rapporti sono stati usati da Okamoto *et al.* (1993) per valutare i sedimenti rossi della barriera corallina. Diversi autori riportano un'elevata correlazione tra TM3/TM1 ed il contenuto di ferro libero nei depositi dei sedimenti. Madeira Netto (1991) ha sviluppato un rapporto tra canali ($TM3^2/(TM2^3*TM1)$) che è in stretta relazione con l'ematite contenuta nei suoli lateritici.

I suoli che hanno subito un pronunciato processo di alterazione, come gli oxisuoli localizzati nelle vecchie superfici, presentano una grande quantità di gibbsite nella loro composizione; in molti casi forse il più importante minerale nella frazione argillosa.

Come per la caolinite, le bande di assorbimento della gibbsite sono date da vibrazioni nell'ossidril O-H. Frederickson (1954) ha presentato l'esatta localizzazione dei modi stretching e bending dell'assorbimento. Nell'infrarosso vicino e medio sono localizzati il modo armonico stretching (circa 1550 nm) e la combinazione stretching e bending (circa 2300 nm).

La risoluzione spettrale dei sensori del LANDSAT e SPOT non permettono l'individuazione di argille minerali e della gibbsite. Tuttavia, con lo sviluppo della risoluzione

iperspettrale dei nuovi sensori, questa limitazione è superata.

3.4 Magnetite e ilmenite

I suoli che derivano da materiali mafici possono presentare quantità significative di materiali opachi come magnetite e ilmenite. Questi materiali sono provenienti dai *parent material* e non sono prodotti dell'alterazione, e l'identificazione di questi composti è molto utile nella cartografia geologica e pedologica.

Gli spettri di riflettanza di questi materiali sono senza caratteristiche specifiche ed hanno valori di riflettanza inferiori a 5% nel range del visibile e del infrarosso medio (Hunt and Salisbury, 1971). L'assorbimento responsabile di questa opacità è stato attribuito da Strens e Wood (1979) al trasferimento di carica negli ioni Fe^{2+} e Fe^{3+} . Per l'ilmenite l'assorbimento è stato attribuito al trasferimento di carica $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{O}$; $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{O}$; $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ e alla transizione intra-ionica negli ioni Fe^{2+} .

L'effetto congiunto di queste caratteristiche è intensificato dalle bande di assorbimento del ferro e del

titanio metallico che si estendono dall'ultravioletto al visibile (Hunt and Salisbury, 1971).

3.5 Sali solubili

Nel suolo possono essere presenti diversi tipi di sali solubili ritenuti tra i principali responsabili della salinità ed alcalinità dei suoli, il cui comportamento spettrale è stato descritto dettagliatamente da vari autori (es., Hunt and Salisbury, 1971; Hunt *et al.*, 1972; Mulders, 1987; Mougenot *et al.* 1993; van der Meer, 1995).

Questi ed altri sali, se presenti alla superficie del suolo, determinano caratteristiche bande d'assorbimento (Mougenot *et al.*, 1993).

L'assorbimento nell'infrarosso è l'elemento diagnostico più rilevante per l'identificazione dei sali considerati, fatta eccezione per l'alite (Mougenot *et al.*, 1993). L'alite pura (NaCl) è, infatti, trasparente (come il quarzo); la sua composizione chimica e la sua struttura cubica non determinano bande d'assorbimento nel visibile e nell'infrarosso (Hunt *et al.*, 1972; Eastes, 1989). Sono osservabili soltanto le bande dell'acqua a 1400 e 1900 nm, dovute all'umidità e ad inclusioni fluide nei campioni

(Hunt *et al.*, 1972; Mulders, 1987; Mougenot *et al.*, 1993). Queste inclusioni possono essere molto importanti in depositi recenti (Roedder, 1984; Knauth e Kumar, 1981; Lazar e Holland, 1988; Das *et al.*, 1990). Eventuali inclusioni di ossidi di ferro ed argilla possono indurre corrispondenti bande d'assorbimento.

Il gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) presenta una serie di bande nello spettro infrarosso, tra 1000 e 2500 nm (quelle più importanti intorno a 1450, 1750, 1900 e 2200 nm) (Hunt and Salisbury, 1971; Mulders, 1987) dovute ad armonici e combinazioni di bande prodotti da vibrazioni fondamentali nelle molecole di acqua intrappolate nel reticolo.

L'alunite (o natroalunite) $(\text{KNa})\text{Al}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, mostra due bande ben definite vicino a 1450 nm, attribuite ad ipertoni ($2\nu_3$) del modo fondamentale O–H stretching. Questo modo vibrazionale, combinato con il modo Al–OH bending produce due importanti bande d'assorbimento a 2170 e 1775 nm ed altre bande più deboli a 1270, 1350, 2350, 2450 nm (Hunt and Salisbury, 1971; Huntington *et al.*, 1989).

La Jarosite (o natrojarosite) $(\text{KNa})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, mostra uno spettro simile a quello di un ossido di ferro,

caratterizzato, cioè, dall'assorbimento nel NIR, vicino a 900 nm, da parte dello ione ferrico, dal generale assorbimento alle lunghezze d'onda inferiori a 600 nm e dall'assorbimento dell'acqua inglobata, vicino a 1400, 1900 e 2500 nm. Questo minerale non produce forti bande causate da modi O–H stretching, anche se contiene 6 gruppi OH per molecola, essendo questi gruppi legati al ferro (Fe–OH) e non all'alluminio, come nel caso dell'alunite (Hunt and Salisbury, 1971).

Nei borati (come nei fosfati), le più importanti caratteristiche spettrali sono dovute ad impurità e a modi O–H stretching e H–O–H bending dell'acqua d'idratazione (bande a 1400 e 1900 nm più o meno spostate). L'anione borato (presente nella borace, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) mostra un'analogia con lo ione carbonato (CO_3^{2-}), con modi B–O stretching a 2150 nm (Hunt *et al.*, 1972).

Delle caratteristiche spettrali dei carbonati abbiamo già ampiamente discusso in precedenza. Occorre qui aggiungere soltanto che, oltre alle bande tipiche, dovute ad armonici e combinazioni di toni, sugli spettri dei carbonati possono essere presenti altre bande causate da impurità

(es., ioni ferrici) e dall'acqua (Hunt e Salisbury, 1970, 1976).

3.6 Sostanza organica

La sostanza organica del suolo è una denominazione generale per una complessa miscela di composti del carboniodalle caratteristiche chimico-fisiche variabili. Essa è usualmente classificata in tre grandi categorie: humus, acidi fulvici e acidi umici. La proporzione dei composti varia molto tra i suoli, in funzione dei fattori di formazione, come le condizioni climatiche, gli organismi viventi che li originano, la composizione dei materiali inorganici, ecc. (Flaig *et al.*, 1975).

I dati spettrali di laboratorio hanno mostrato che le caratteristiche di riflettanza degli acidi umici e fulvici sono molto differenti (Obukhov and Orlov, 1964; Henderson *et al.*, 1992). Gli acidi umici presentano una bassa riflettanza totale dovuta ad una moltitudine di costituenti molecolari che assorbono nel visibile, come i composti fenolici ed i loro prodotti di ossidazione, aminoacidi e i loro prodotti di condensazione (Flaig *et al.*, 1975).

La natura delle relazioni tra la composizione della sostanza organica e la riflettanza del suolo non è ben conosciuta. La prima indagine diretta sulla riflettanza della frazione organica è stata condotta da Obukhov and Orlov (1964), usando i dati del visibile (400-750 nm).

Gli acidi umici hanno una riflettanza estremamente bassa (<2%) in tutto il range mentre gli acidi fulvici raggiungono una riflettanza al massimo del 20% a 750 nm. Diversi studi hanno attribuito differenze di riflettanza tra suoli con contenuti di carbonio organico simili e differenze nella composizione della sostanza organica (Shields *et al.*, 1968; Karmonov and Rozhkov, 1972; Vinogradov, 1981). Tuttavia, Henderson *et al.*, 1992 hanno separato la sostanza organica dai suoli ottenendo dati di riflettanza da 400 a 2500 nm da 4 diversi suoli. Questo però non può identificare chiaramente gli effetti dei composti della sostanza organica.

Una forte relazione è stata riconosciuta tra il colore del suolo, o riflettanza del visibile, e il carbonio organico contenuto, con suoli scuri contenenti più sostanza organica di quelli chiari (Alexander, 1969; Steinhardt and Franzmeier, 1979).

L'ossidazione della sostanza organica nei suoli con acqua ossigenata ha mostrato che gli effetti della sostanza organica sugli spettri dei suoli può essere dipendente dalla lunghezza d'onda e varia da suolo a suolo.

Bowers and Hanks (1965), Obukhov and Orlov (1964) e Courault *et al.* (1988) hanno mostrato che eliminando la sostanza organica si ha un incremento nella riflettanza da 400 a 2500 nm, anche se oltre 1300 nm le differenze diventano molto piccole.

Madeira Netto (1991) ha mostrato per tre oxisuoli, con differente contenuto in ossidi di ferro, che l'effetto dell'eliminazione della sostanza organica sulla riflettanza era molto diverso. Quando gli ossidi di ferro sono vicini allo zero, la riflettanza aumenta per l'intero intervallo da 400 a 2500 nm. Mentre per suoli con alti contenuti in ossidi di ferro, ma senza minerali opachi, l'eliminazione della sostanza organica incrementa la riflettanza alle lunghezze minori di 600 nm, e decresce nel resto dello spettro. Per suoli ricchi di sostanze opache (magnetite e ilmenite) la riflettanza attuale decresce in quasi l'intero intervallo di lunghezza d'onda dopo l'eliminazione della sostanza organica.

Numerosi studi di laboratorio hanno misurato la riflettanza del suolo cercando di quantificare la sostanza organica (Bowers and Hanks, 1965; Orlov, 1966; Stoner and Baumgardner, 1981). Fernandez *et al.* (1988) hanno trovato un'alta correlazione tra il value-Munsell calcolato dalla riflettanza nel visibile e il carbonio organico contenuto nel paesaggio. Altri ricercatori, utilizzando suoli raccolti in vaste aree geografiche, hanno avuto scarsi risultati (Ruckman *et al.*, 1981; Pitts *et al.*, 1983). Basse correlazioni tra riflettanza e contenuto di carbonio organico sono stati attribuiti agli effetti della tessitura, umidità e mineralogia. Curran (1990) ha mostrato che per contenuti di sostanza organica superiori al 3% un indice basato sui coefficienti cromatici (X,Y,Z) è risultato molto ben correlato al contenuto di sostanza organica indipendentemente dalla composizione della frazione mineralogica del suolo. Comunque, per minori quantità di sostanza organica la composizione inorganica è stato il fattore più importante per spiegare queste variazioni.

Henderson *et al.* (1992) hanno mostrato il potenziale dei dati di riflettanza ad elevata dimensionalità in specifiche bande nel visibile, nell'infrarosso vicino e

medio nel fornire informazioni circa il contenuto della sostanza organica del suolo. La riflettanza nell'intervallo del visibile (425-695 nm) ha avuto una buona correlazione ($r=0.991$ o maggiore) con il carbonio organico per suoli che hanno lo stesso *parent material*. Comunque questo intervallo risponde anche significativamente col contenuto di ferro che può mascherare la risposta della sostanza organica.

Per suoli formati su differenti parent material, cinque bande nel medio infrarosso (1955-1965, 2215, 2265, 2295-2295, 2315-2495nm) hanno dato le correlazioni migliori ($r=0.964$ o maggiore) con il carbonio organico.

Una forte relazione logaritmica negativa è stata trovata tra contenuto di sostanza organica e riflettanza nella regione delle lunghezze d'onda del rosso. Questo fattore è stato esplorato da Hatanaka *et al.*, (1989-1990) e Okomoto *et al.*, (1990) per stimare il contenuto in sostanza organica in diverse regioni del Giappone. Questa stessa relazione è stata usata da Shingyoji *et al.* (1990) per cartografare il consumo di sostanza organica nei campi coltivati in una regione con suoli formati su cenere vulcanica. Anche Wilcox *et al.* (1994) hanno potuto

relazionare i livelli superficiali di carbonio organico dei suoli con una selezione di rapporti tra bande TM. Significative regressioni ($P < 0.01$) con r^2 tra 0.88 e 0.71 tra questi parametri sono stati riportati per 4 differenti località in USA.

3.7 Umidità del suolo

L'umidità influenza la riflettanza dei suoli per effetto dell'assorbimento dell'acqua e dell'abbassamento dei valori di riflettanza a 760, 970, 1190, 1450 e 1940 nm (Curcio and Petty, 1951) e causa l'abbassamento dei valori riflettanza sull'intero spettro. Le bande di assorbimento sono iperoni e combinazioni di tre frequenze vibrazionali fondamentali delle molecole dell'acqua.

Nel 1925 Ångström (1925) ha spiegato la riduzione della luce riflessa con l'umidità a causa della riflessione interna totale nel film di acqua che ricopre le particelle, la quale fa sì che una porzione dell'energia non viene riflessa verso l'esterno, ma nel suolo stesso.

L'effetto dell'umidità sulla riflettanza del suolo è stato tema di studio di diversi ricercatori (Bowers and Hanks, 1965; Shields *et al.*, 1968; Cierniewski, 1985;

Celis-Custer, 1980; Bedidi *et al.*, 1992). Il classico lavoro di Bowers and Hanks (1965) mostra un buon esempio di riflettanza decrescente con l'incremento di umidità contenuta nel suolo. Comunque in suoli con forti bande di assorbimento, come nel caso di suoli lateritici, gli effetti dell'umidità sono stati dimostrati essere dipendenti dalla lunghezza d'onda (Bedidi *et al.*, 1992) e le variazioni sono risultate complesse, dipendendo dalla posizione e dall'intensità della bande di assorbimento dei componenti solidi.

Previsioni dell'umidità dei suoli sulla base dei dati spettrali sono state mostrate possibili da diversi autori. La banda di assorbimento a 1940 nm è la più sensibile al contenuto di acqua nei suoli. Bowers and Smith (1965) riportano una relazione lineare tra l'intensità dell'assorbimento di questa banda e l'acqua contenuta nel suolo. Utilizzando dati nell'infrarosso vicino (1100-2500nm) acquisiti in laboratorio per campioni di diversi tipi di suoli, Dalal and Henry (1986) hanno potuto prevedere l'umidità dei campioni di suoli usando una correlazione multipla (tre lunghezze d'onda) con l'assorbanza ($\log(1/R)$ con R = riflettanza). Essi hanno

trovato che le tre migliori lunghezze d'onda erano 1926, 1954 e 2150 nm. L'errore standard della previsione è stato solo dello 0.58%.

Yamamoto *et al.* (1991) hanno studiato la relazione quantitativa tra l'umidità del suolo e gli spettri dell'infrarosso vicino (400-1100 nm) di 4 tipi diversi di suolo. Essi hanno potuto trovare una buona correlazione (coefficiente di determinazione maggiore di 0.95) tra contenuto di acqua (Vol. %) e la riflettanza. L'equazione più adatta dei dati è stata di tipo esponenziale.

Comunque la lunghezza d'onda che determina meglio il coefficiente è risultato dipendente dal tipo di suolo.

Anche i dati satellitari sono stati usati per stimare il contenuto di umidità nei suoli (Hatanaka *et al.*, 1990). Le differenze tra le risposte spettrali nella banda TM 5 in due dati sono risultati proporzionali all'acqua disponibile in un'area con suoli variabili nel nord del Giappone.

3.8 Dimensione delle particelle

Una spiegazione generale circa l'effetto della dimensione delle particelle sulla riflettanza è stata data da Simmons (1972). Egli ha presentato una equazione che mostrava una

relazione inversa tra dimensione delle particelle e riflettanza. La spiegazione di questo comportamento è che le particelle più fini hanno una maggiore superficie e presentano meno pori per intrappolare la luce.

Diversi lavori sperimentali convengono con questa teoria. Bowers and Hanks (1965), studiando la riflettanza della caolinite e della bentonite e Orlov (1966), studiando gli aggregati del suolo hanno trovato risultati simili. È stato individuato un tipo di relazione esponenziale tra dimensione delle particelle e riflettanza. Per particelle più grandi di 2 mm di diametro la riflettanza non variava parzialmente.

Tuttavia, la riflettanza dei suoli indisturbati misurata in campo tende a presentare un risultato inverso di quello mostrato in laboratorio, cioè, la riflettanza dei suoli argillosi è usualmente più bassa di quello dei suoli sabbiosi. In condizioni di suoli indisturbati, i suoli a tessitura-fine generalmente hanno una struttura che da loro caratteristiche di aggregati di dimensioni più grandi della sabbia (Myers and Allen, 1968). Orlov (1966), studiando un suolo Sod-Podzolico concluse che gli effetti della struttura erano dominanti su quelli della tessitura.

Per superfici di suoli disturbati (per esempio dalle lavorazioni) la rugosità superficiale causa importanti riduzioni nella riflettanza di suoli (Stoner and Horvath, 1971; Epiphanio and Vitorello, 1984). Questo è dovuto all'effetto ombra creato dalle zolle, e così non dipende solo dalle caratteristiche delle zolle ma anche dall'illuminazione e dalla geometria di osservazione.

Relazioni quantitative tra entità della riflettanza e misura delle particelle sono state ricercate da Leu (1977), il quale ha trovato che l'intensità della riflettanza negli intervalli spettrali da 430-470 nm e da 510-530 nm è correlata alla dimensione della sabbia di mare. Tuttavia, Gerberman and Neher (1979), studiando la riflettanza nell'intervallo spettrale tra 460-860 nm per i suoli argillosi e miscele di sabbia hanno definito una relazione di tipo di logaritmo tra l'intensità della riflettanza e la quantità di sabbia nella miscela.

Un approccio differente è stato impiegato da Madeira Netto (1991) differenziando la tessitura di latosuoli. È stato possibile usare il rapporto $(TM5-TM7)/(TM5+TM7)$, considerato che il contenuto di particelle delle dimensioni

delle argille in questi suoli è in stretta relazione con la somma dei contenuti di caolinite e gibbsite e che esiste una buona correlazione tra il predetto rapporto di bande e la somma di gibbsite e caolinite nei latosuoli.

CAP. 4 MISURA DELLA RIFLETTANZA

In precedenza abbiamo parlato, in modo non meglio precisato di riflettanza del suolo. Nell'introduzione della presente tesi abbiamo invece fatto cenno alla riflettanza diffusa e alla riflettanza bi-direzionale. Anche se lo studio oggetto della presente tesi riguarda esplicitamente l'uso della riflettanza bi-direzionale, un accenno anche alla riflettanza diffusa ed ai metodi di misura della stessa è utile per comprenderne meglio le differenze con la riflettanza bi-direzionale.

4.1 La riflettanza diffusa

La riflettanza diffusa è espressa dal rapporto tra l'intensità della luce riflessa da un oggetto, in tutte le direzioni e l'intensità della luce incidente perpendicolarmente su di esso (Bédidi e Cervelle, 1993). Questo tipo di riflettanza predomina quando la dimensione media delle particelle o delle irregolarità di una superficie è maggiore del rapporto $\lambda/\cos \theta$ (dove λ = lunghezza d'onda e $\cos \theta$ = angolo della luce incidente) (Cervelle e Flay, 1995). Esistono in

commercio diversi modelli di spettrofotometri per la misura della riflettanza diffusa.

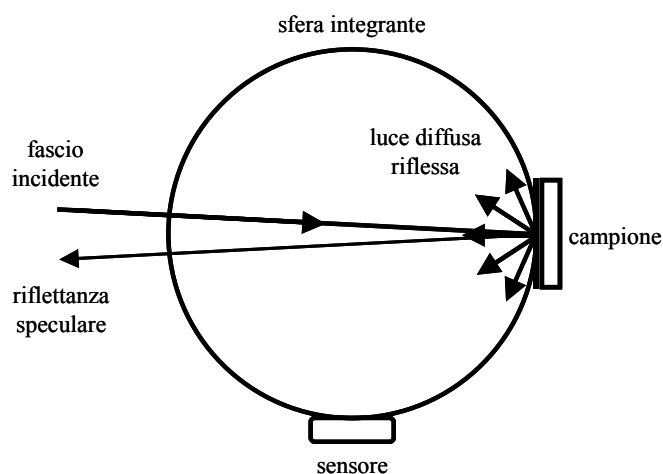


Figura 9. Rappresentazione schematica di una sfera integrante. L'incidenza del fascio luminoso è leggermente al di fuori della normale al campione ($\approx 3^\circ$) al fine di evitare la riflettanza di tipo speculare (da *Bedidi e Cervelle, 1996, mod. A.P. Leone*).

La parte essenziale di questi strumenti (figura 9) è costituita da una sfera integrante, ricoperta, al suo interno, da un materiale bianco (in grado di diffondere quasi il 100% della radiazione incidente su di esso) e perforata da orifizi (per il posizionamento del campione e del sensore ed il passaggio dei fasci luminosi incidenti e riflessi).

La geometria sferica permette la ripartizione uniforme della luce riflessa su tutta la superficie della sfera. Pertanto, la misura dell'intensità della luce riflessa in corrispondenza della superficie di un piccolo foro (dove è posizionato il sensore) è proporzionale all'intensità totale

della luce stessa. Occorre notare che una parte della luce incidente è comunque riflessa specularmente. Questa parte di luce (non contemplata dalla teoria di Kubelka-Munch, di cui si discuterà successivamente) è eliminata attraverso uno dei fori presenti sulla sfera.

La misura diretta del valore assoluto della riflettanza diffusa necessita della calibrazione degli spettrometri, vale a dire della loro ottica e della loro elettronica, oltre che della loro meccanica. Questi parametri variano nel tempo. Pertanto, è relativamente complicato realizzare una misura diretta della riflettanza diffusa. Per ovviare a tale difficoltà, gli spettri di riflettanza vengono normalmente misurati in relazione a materiali di riferimento – quali, ad esempio, il monossido di magnesio, il solfato di bario e il politetrafluoroetilene – la cui riflettanza è ben conosciuta. Tra questi materiali, il politetrafluoretilene (PTFE) (nome commerciale: *Spectralon*) è il più stabile nel tempo, oltre che quello la cui riflettanza si avvicina di più al 100%, su una vasta gamma di lunghezze d'onda che vanno dall'ultra violetto alle onde corte infrarosse (Weidner e Hsia, 1981). Praticamente, si misura lo spettro dell'intensità della luce riflessa dal materiale di riferimento e dal campione di

suolo e, in seguito, si calcola il rapporto tra questi due spettri. Supponendo che il materiale di riferimento abbia una riflettanza uguale al 100%, il rapporto tra i due spettri fornisce, allora, lo spettro di riflettanza diffusa del campione di suolo, relativamente al materiale di riferimento prescelto (Bédidi e Cervelle, 1996).

4.2 Modello di Kubelka-Munk della riflettanza diffusa

Per comprendere il processo di riflettanza diffusa, sono stati sviluppati differenti modelli di natura empirica (Adams, 1974; Cloutis *et al.*, 1986), statistica (Smith *et al.*, 1985; Britt e Pieters, 1987; Jaumann *et al.*, 1988) e teorica (Gougen, 1981; Lumme e Bowell, 1981; Hapke, 1981; Hiroi e Takeda, 1990).

Uno dei modelli maggiormente impiegati è quello di Kubelka-Munk (K-M), il cui formalismo è stato dettagliatamente descritto da Wendlandt e Hecht (1966), da Kortum (1969) e da Frei e MacMeil (1973).

Questo modello, di natura empirica, relaziona la riflettanza diffusa (R_d) di un mezzo omogeneamente suddiviso, poco assorbente e sufficientemente spesso da non essere attraversato dalla luce, ad un coefficiente di assorbimento

K e ad un coefficiente di diffusione S del mezzo. Per il calcolo, il mezzo è suddiviso in una infinità di strati omogenei e lambertiani (riflettenti la luce allo stesso modo in tutte le direzioni dello spazio), di modo che:

$$F(R_d) = \frac{(1 - R_d)^2}{2R_d} = \frac{K}{S}$$

dove, $F(R_d)$ = funzione di Kubelka-Munk (chiamata anche ‘funzione di remissione’).

La teoria di K-M presenta alcune importanti limitazioni: a) non considera la riflessione speculare (o di Fresnel); b) assume che la riflessione sia diffusa (o isotropica); c) ignora l’ombreggiamento reciproco delle particelle (Clark e Rouch, 1984). Wendlandt e Hetch (1966) e Kortum (1969) hanno dimostrato che quando l’assorbimento aumenta, $F(R_d)$ si allontana in modo evidente dal trend lineare ($F(R_d)$ proporzionale al coefficiente di assorbimento). In particolare, $F(R_d)$ si allontana dalla linearità per valori di $F(R_d)$ maggiori di 0.1, corrispondenti a valori R_d inferiori a 0.64.

Sia Wendlandt e Hetch (1966) che Kortum (1969) hanno attribuito tale comportamento all'incremento della riflessione di Fresnel, in relazione alla riflessione diffusa della superficie. La teoria di K-M può essere, tuttavia, estesa a valori di $F(R_d)$ inferiori a 0.1, ricorrendo ad un artificio, mescolando, cioè, le particelle in esame (es. campioni di suolo) con materiali bianchi, altamente riflettenti, per aumentare la diffusione multipla (Barrón e Torrent, 1986). La teoria di K-M è stata largamente utilizzata nello studio dei suoli, in particolare per l'identificazione e quantificazione degli ossidi di ferro (es.: Barrón e Torrent, 1986; Malengreau *et al.*, 1996; Scheinost *et al.*, 1998).

Le misure spettrofotometriche hanno il grande vantaggio di essere strettamente riproducibili, molto precise e di coprire la totalità dello spettro solare, fino alle onde corte infrarosse (SWIR). La misura è, però, relativamente lenta, la preparazione del campione è assai fastidiosa e, soprattutto, altera l'organizzazione originale del suolo. Per avvicinarsi alle condizioni naturali, occorre passare a misure in campo (Escadafal *et al.*, 1993).

4.3 La riflettanza bi-direzionale

Come accennato nell'introduzione, è possibile realizzare misure di riflettanza in campo utilizzando uno spettroradiometro. In condizioni di campo, l'illuminazione del sole è fortemente direzionale ed il target (superficie del suolo) è il più delle volte eterogeneo e non lambertiano. In queste condizioni, il valore della riflettanza varia in funzione dell'angolo di vista del sensore, dell'altezza e dell'azimut solare (Milton, 1987). La grandezza misurata è, allora, il fattore di riflettanza bi-direzionale (*bi-directional reflectance factor*, BRF).

Nel caso in cui la superficie del suolo è molto omogenea (assenza di ciottoli o residui organici) e 'idealmente rugosa' (rugosità distribuita omogeneamente in tutte le direzioni) il valore del BRF sarà costante, qualunque sia l'angolo di osservazione e direttamente correlato alla riflettanza diffusa (Escadafal, 1995). Valori del BRF molto vicini a quelli della riflettanza diffusa possono essere più facilmente ottenuti in laboratorio, operando su campioni setacciati e livellati (Leone, 2000) ed illuminati secondo un angolo di incidenza della radiazione, rispetto alla

normale al piano di osservazione (es., 45°), tale da minimizzare gli effetti della riflessione speculare (Melville e Atkinson, 1985).

4.4 Fattore di riflettanza bi-direzionale

Il concetto di fattore di BRF è stato diffusamente discusso da Baumgardner *et al.* (1985), Milton (1987) Milton *et al.* (1995), Deering (1989) ed è di seguito sintetizzato. La figura 10 illustra le relazioni geometriche di base tra la radiazione che arriva alla superficie del suolo e quella da essa riflessa.

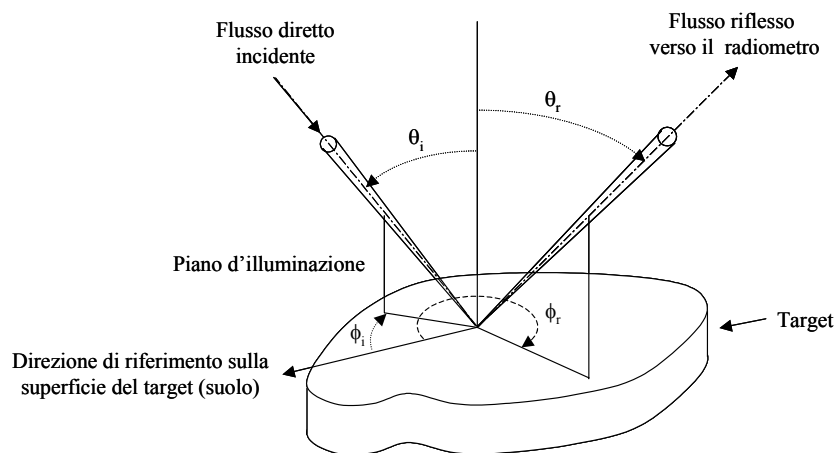


Figura 10. Geometria dei parametri della riflessione da una superficie in condizioni di campo [da: Baumgardner *et al.*, 1985, e Milton, 1987, *mod.*].

La posizione della sorgente principale d'irraggiamento (il sole) e quella del sensore (lo spettroradiometro) sono definiti, ciascuno, da due angoli: l'angolo rispetto alla verticale (angolo zenitale, θ) e quello misurato sul piano orizzontale, rispetto ad una direzione di riferimento (angolo azimutale ϕ). L'energia proveniente dal sole e quella riflessa verso il sensore possono essere pensate come confinate in due esili coni allungati, ciascuno dei quali sottende un piccolo angolo alla superficie del target (suolo), chiamato angolo solido e misurato in steradiani (sr).

Se questi angoli solidi sono sufficientemente piccoli, la riflettanza del target può essere definita come:

$$f(\theta_i, \phi_i, \theta_r, \phi_r) = \frac{dL(\theta_r, \phi_r)}{dE(\theta_i, \phi_r)}$$

dove dL è il flusso di radiazione solare riflesso per unità di angolo solido (*radianza*); dE è il flusso di radiazione solare incidente per unità di angolo solido (*irradianza*); 'i' ed 'r' indicano, rispettivamente, la radiazione incidente e riflessa. Entrambe, radianza ed irradianza, variano in

zenith e azimut. Pertanto, per specificare completamente il campo di riflettanza al target, la riflettanza stessa deve essere misurata in tutte le possibili direzioni della sorgente e del sensore. La misura risultante è la *funzione di distribuzione della riflettanza bi-direzionale (bi-directional reflectance distribution function, BRDF)* (Nicodemus *et al.*, 1977). La misura della BRDF rappresenta, comunque, un problema particolarmente complicato. Sarebbe, infatti, necessario posizionare un sensore alla superficie del target, per misurare la radiazione incidente, quindi prendere questo sensore, o un altro sensore identico e posizionarlo nella posizione d'osservazione, per misurare la radiazione riflessa. Un metodo sperimentalmente più comodo è quello che utilizza, nella procedura di misura, la riflettanza standard di un pannello di riferimento ideale, perfettamente diffusivo e completamente riflettente (Baumgardner *et al.*, 1985; Milton, 1987). La geometria di questo metodo è illustrata nella figura 11.

Un singolo sensore, situato nella posizione d'osservazione, è utilizzato per misurare sia la radiazione riflessa dal pannello, sia quella riflessa dalla superficie

d'interesse (es., suolo). Se entrambe le superfici sono rilevate utilizzando strumenti con angoli di osservazione stretti e conici, allora si parla, più propriamente, di *fattore di riflettanza bi-conica (bi-conical reflectance factor)*.

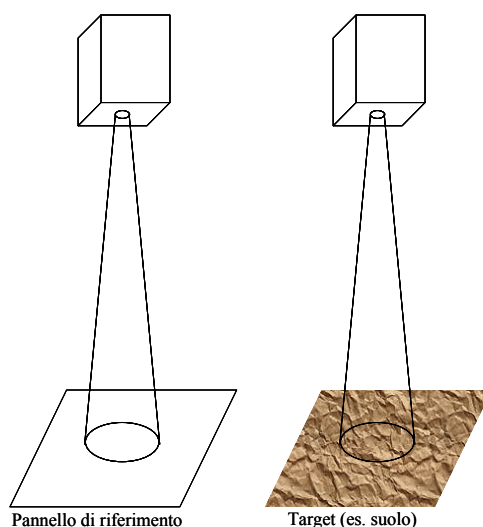


Figura 11. Illustrazione del procedimento per la misura del fattore di riflettanza. Il sensore registra la radiazione riflessa, perfettamente diffusa dal pannello di riferimento e quella riflessa dal target (es., suolo) nelle stesse condizioni di illuminazione [da: Baumgardner et al., 1985, mod.].

Poiché in pratica non esiste un pannello perfettamente riflettente, viene fatta una correzione che tiene conto della riflettanza spettrale del pannello:

$$R(\theta_i, \phi_i, \theta_r, \phi_r) = \frac{dL_t(\theta_r, \phi_r)}{dL_p(\theta_r, \phi_r)} k(\theta_i, \phi_i, \theta_r, \phi_r)$$

dove, dL_t è la radianza del target, dL_p quella del pannello nelle stesse specifiche condizioni di illuminazione e di osservazione e k è il fattore di correzione del pannello. Occorre osservare che k dipende anche dalla configurazione angolare, poiché in pratica non è possibile ottenere un pannello standard perfettamente lambertiano. In queste condizioni, la quantità misurata è definita *fattore di riflettanza bi-direzionale* (*bi-rectional reflectance factor*, *BRF*). Il BRF è relazionato alla BRDF nel modo seguente:

$$R(\theta_i, \phi_i, \theta_r, \phi_r) = \pi f(\theta_i, \phi_i, \theta_r, \phi_r)$$

Il termine bi-direzionale, in questo contesto, fa riferimento ai due angoli coinvolti, uno per la posizione della sorgente ed uno per la posizione del sensore. Nella precedente equazione, tutti i termini sono anche dipendenti dalla lunghezza d'onda, λ , non indicata, per chiarezza.

L'uso del BRF, invece della BRDF, implica una serie di assunzioni. Fra le altre, esso assume che: a) l'irradianza totale sia dominata dal flusso solare diretto, ignorando, il

contributo della radiazione riflessa dal cielo e dalle superfici adiacenti alla superficie d'interesse; b) le proprietà di riflettanza del pannello di riferimento siano note e costanti nel corso delle misure; c) non si verifichino cambiamenti nella quantità e distribuzione dell'irradianza tra le misure del pannello di riferimento e del target. Per una dettagliata trattazione di questo argomento, si rimanda ai lavori di Silva (1978), Baumgardner *et al.* (1985), Milton (1987), Milton *et al.* (1995), Escadafal (1995).

Cap. 5 MATERIALI E METODI

5.1 LE AREE DI STUDIO

La ricerca è stata realizzata utilizzando i suoli raccolti in due aree della provincia di Benevento (Figura 12), il Fortore beneventano e la Valle telesina, nel corso di precedenti indagini (Leone e Sommer, 2000). Si tratta di due aree molto differenti dal punto di vista dell'ambiente fisico.

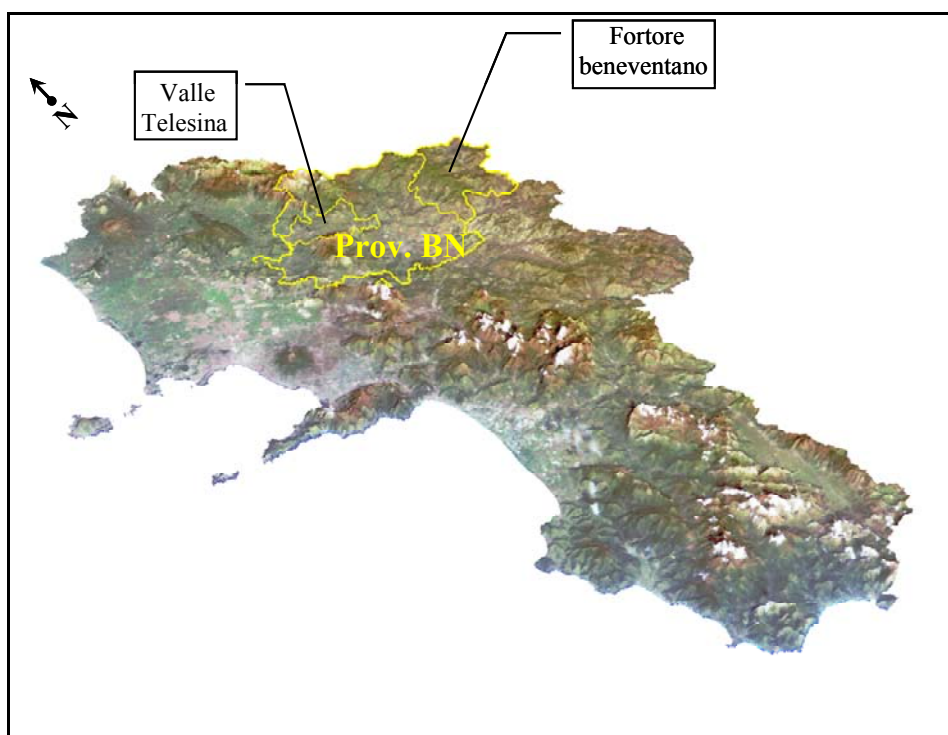


Figura 12. Delimitazione delle due aree di studio, all'interno dei confini della provincia di Benevento, su un modello digitale del terreno "vestito" con un'immagine satellitare Misr (*Image processing* e grafica A.P. Leone)

Il Fortore Beneventano (figura 12) è localizzato nella parte nord orientale della provincia di Benevento, al margine

esterno della catena sud-appenninica costituita, in affioramento, da varie unità stratigrafico-strutturali di età compresa tra il Cretaceo inferiore ed il Pliocene medio. In quest'area, lo spessore complessivo della catena è di oltre 4.000m (Ortolani e Pagliuca, 1989-1990). Le unità stratigrafico-strutturali che costituiscono la catena risultano dalla deformazione di terreni sedimentatisi in domini paleogeografici ubicati al margine settentrionale del continente africano, ad opera di varie fasi tettoniche compressive, esplicatesi tra il Miocene ed il Pliocene, che hanno complicato gli originari rapporti geometrici delle unità paleogeografiche.

Nell'area in esame, affiorano le unità più esterne della catena sud-appenninica, costituite prevalentemente da terreni accumulatisi nelle zone di bacino più esterne e deformati dalle fasi tettoniche esplicatesi dal Tortoniano al Pliocene. Tutte le unità stratigrafico-strutturali della catena, poggiano tettonicamente sui terreni autoctoni mesozoici, terziari e pliocenici dell'avampaese pugliese, in seguito al graduale spostamento del fronte di accavallamento appenninico da SW verso NE, innescato da una tettonica compressiva polifasica che ha anche

determinato variazioni di vergenza nelle unità progressivamente deformate.

I principali tipi di suolo rinvenuti nell'area (Buondonno et al., 1989; di Gennaro, 2002) sono: Eutric, Pellic e Calcic Vertisols, Calcari, Vertic Cambisols; Skelety-Calcaric Cambisols.

La Valle Telesina, come si può osservare nella figura 12, ricade nella parte occidentale della provincia di Benevento (Regione Campania), coincidente con il medio e basso corso del Fiume Calore, fino alla confluenza di quest'ultimo con il Fiume Volturno. Include i territori dei comuni di Ponte, Torrecuso, Paupisi, San Lupo, San Lorenzo Maggiore, Vitulano, Guardia Sanframondi, Solopaca, Castelvenere, San Lorenzello, Telese, San Salvatore Telesino ed Amorosi, per una superficie totale di circa 20.000 ettari.

La morfologia dell'area è definita dal *graben* della valle del Calore, limitato a nord ed a sud rispettivamente dagli *horst* carbonatici del gruppo Matese - Monte Maggiore e dal gruppo Taburno-Camposauro, entrambi ad andamento est-ovest.

La giustapposizione di tali elementi morfostrutturali

comporta notevoli escursioni di quota tra il fondovalle e le cime dei rilievi carbonatici, passando da una quota minima di 34 metri in prossimità della confluenza del Fiume Calore con il Fiume Volturno ai 1390 metri della cima del Camposauro. Nell'area di studio si riconoscono inoltre una serie di morfotipi, di varia genesi, raccordanti il fondovalle con i ripidi versanti dei massicci carbonatici. Lungo il corso del Fiume Calore si rinvencono, in destra e sinistra orografica, una serie di terrazzi alluvionali (sino a sette ordini) delimitati da scarpate di erosione fluviale. In destra orografica questi si raccordano ai versanti carbonatici mediante le porzioni relitte di una superficie d'erosione (*glacis d'erosione*) debolmente inclinata verso l'asta fluviale. In sinistra orografica, invece, i terrazzi si raccordano al versante settentrionale del Camposauro attraverso una serie di conoidi alluvionali tra loro coalescenti e, più a monte, una falda detritica stratificata. Più a valle, in prossimità della confluenza tra Calore e Volturno, questa sequenza di forme si interrompe, e lascia posto a nord del Calore alla piana di Teleso, San Salvatore Telesino ed Amorosi, mentre a sud subentra un sistema di basse colline flyshoidi.

Molto variabile è anche la natura litologica dell'area. La zona di fondovalle è occupata da depositi alluvionali (limi, sabbie e ghiaie) che possono essere rinvenuti sino ai 110m s.l.m. A questi sono localmente associati depositi piroclastici ascrivibili alla formazione del Tufo Grigio Campano (vedi area terminale del Calore e territorio di Castelvevenero). La base dei versanti è coperta dai detriti provenienti dalla disgregazione dei rilievi (Camposauro, M.te Ervano – M.te Monaco di Gioia). Tali depositi detritico clastici, talvolta intercalati con scarsa matrice di natura piroclastica, costituiscono grosse conoidi alluvionali e falde di detrito. Le aree collinari sono invece associate a terreni flyschiodi (sinistra del corso terminale del Calore, territorio di Ponte e Castelvenere) o argillosi (territorio di Ponte e San Lupo). Su tutta l'area dominano i massicci carbonatici del gruppo Matese - Monte Maggiore a nord e del Taburno-Camposauro a sud. Essi sono costituiti da una parte basale di natura dolomitica, una centrale calcareo-dolomitica ed una sommitale calcarea.

L'elemento che caratterizza l'idrografia della Valle Telesina è il già citato Fiume Calore, che si riversa nel Fiume Volturno nel territorio di Amorosi. In esso

convergono numerosi affluenti, con carattere torrentizio quelli che provengono dai versanti settentrionali del Camposauro e quelli della Piana di Telese, mentre con portate più importanti e regolari quelli che scorrono sui terreni flyschiodi ed argillosi a nord del corso d'acqua.

Nell'area di studio, il fiume Calore scorre in un'ampia valle strutturale ad andamento E-W, delimitata da faglie dirette con componente di trascorrenza sinistra (D'Argenio, 1986; Ortolani *et al.*, 1994). Oltre che dalle faglie perimetrali del Camposauro, il *graben* della media e bassa valle del Calore risulta delimitato, a nord, dalle faglie Cerreto-Monte Coppe-Pontelandolfo e Telese-Ponte, ad andamento E-W; ad est, la valle è delimitata dalla faglia Casalduni-Ponte, ad andamento N-S. Oltre alle faglie principali sono state riconosciute, tra Ponte e Telese, cinque sistemi di disgiunzioni tettoniche, che hanno dislocato e smembrato le varie serie affioranti.

Dal punto di vista geomorfologico, l'area oggetto della presente tesi è suddivisibile in sette grandi unità, ovvero: collina appenninica, montagna appenninica, glacis di erosione, aree di aggradazione di genesi complessa,

terrazzi fluviali antichi, pianura intermontana, aree di raccordo detritico colluviale.

I principali tipi di suolo dell'area (di Gennaro, 2002) sono ascrivibili ai Mollic-Eutrisilic Andosols, Molli-Vitric Andosols, Cutani-Andic Luvisols, Eutric Cambisols, Skeletic-Regosols, Calacric Cambisols, Calcaric Fluvisols.

5.2 Analisi chimiche, fisiche e mineralogiche

5.2-I *Determinazione del carbonio organico*

Il contenuto di carbonio organico nel suolo è in stretta relazione con quello della sostanza organica, anche se la composizione di quest'ultima presenta un elevato grado di variabilità.

E' noto che la sostanza organica, soprattutto mediante le sue componenti umiche, contribuisca in maniera sostanziale a determinare la capacità di scambio cationico e la capacità tampone del suolo nei confronti dei cambiamenti di pH. Pertanto la determinazione del carbonio organico costituisce una delle analisi di laboratorio di maggiore interesse dal punto di vista agronomico.

Per la determinazione quantitativa del carbonio organico (C.O.) del suolo è necessario operare la distruzione quanto più completa possibile della sostanza organica (S.O.) presente (Sequi & De Nobili, 2000).

A tal fine la S.O., nella sua componente carboniosa, è ossidata mediante una soluzione di bicromato di potassio mentre all'aggiunta dell'acido solforico provoca un aumento di temperatura che facilita lo svolgimento della reazione, con conseguente sviluppo di CO_2 . Successivamente la reazione viene interrotta diluendo con acqua distillata dopo un tempo stabilito (30'). Infine la quantità di bicromato di potassio che non ha reagito è determinata mediante titolazione con una soluzione di solfato ferroso, in presenza di un indicatore (difenilammina).

La procedura di analisi permette di quantificare il C.O. presente nel suolo, assunto che il contenuto medio di carbonio organico della sostanza organica è di 580 g/kg è, possibile risalire al contenuto percentuale mediante il fattore di correlazione di Van Bemmelen ($1000/580=1.724$) (Jackson, 1964).

Quindi è più appropriato riportare sul certificato di analisi il contenuto di carbonio organico, con l'indicazione del metodo analitico utilizzato, anziché il contenuto di sostanza.

Sulla base del contenuto percentuale in S.O. i suoli possono essere così distinti:

- poveri: $< 1.5\%$;
- sufficientemente dotati: $1.6-2.5\%$;
- ben dotati: $2.6-3.5\%$;
- ricchi: $> 3.5\%$.

Questa suddivisione considera la S.O. essenzialmente come fattore di influenza sulle caratteristiche fisiche e chimico-fisiche del suolo.

5.2-I.a Principi

La metodologia di analisi (Metodo Ufficiale n°VII.3, 1999 - Posizione internazionale assente) (Mi.P.A.F., 1999) si basa su una determinazione di tipo *volumetrico* a mezzo di una titolazione di ossidoriduzione (ossidimetria).

Nel caso specifico si tratta di una "titolazione di ritorno", in quanto alla sostanza (S) da titolare (nel nostro caso il

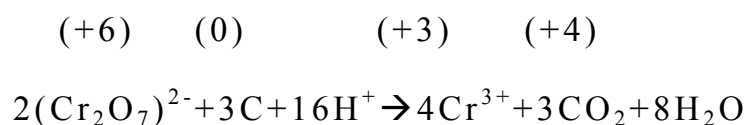
carbonio organico del suolo) è aggiunta una quantità conosciuta di soluzione standard in eccesso di bicromato di potassio (sol A), la quale, nelle condizioni sperimentali, è in grado di reagire con il carbonio organico. Successivamente, mediante un'altra soluzione a titolo noto il ferro ammonio solfato (sol B), viene determinato l'eccesso di soluzione A che non ha reagito.

La quantità incognita della sostanza S che ha reagito con la soluzione A viene calcolata, per via indiretta, mediante la soluzione B, valutando la quantità residua di A, aggiunta in quantità nota, che non ha reagito con la sostanza S.

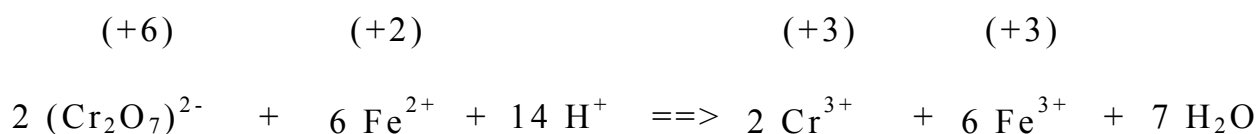
Per quanto riguarda la valutazione del contenuto di sostanza organica questa è effettuata in genere sulla base delle analisi del contenuto di carbonio organico. Dato che, la variabilità della composizione della sostanza organica è notevole, poiché in essa sono presenti, in proporzioni diverse, sostanze umificate e non umificate a diverso grado di trasformazione. Questo rende molto difficile trovare un fattore di conversione universale del C.O. in sostanza organica.

Reazioni:

Supposto che mediamente il numero di ossidazione del carbobio organico sia 0, la reazione di ossidoriduzione, considerata limitatamente al Cr ed al C è la seguente (in parentesi i numeri di ossidazione):



La reazione di ossidoriduzione considerata limitatamente al Cr ed al Fe è la seguente (in parentesi i numeri di ossidazione):



5.2-I.b Preparazione del campione

Il campione di suolo, precedentemente essiccato, viene setacciato come terra fina e macinato a 0.5 mm per ottenere un campione sufficientemente omogeneo.

5.2-I.c Metodologia di analisi

Apparecchiatura

Attrezzatura da laboratorio di uso comune. In particolare:

- beuta da 500 mL;
- agitatore rotante a velocità regolabile;
- burette automatica di precisione da 25 mL.

Reagenti:

- dicromato di potassio $K_2Cr_2O_7$ 1 N (49.053 g/L) (Sol. A);
- ferro ammonio solfato, sale di Mohr $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 0.5 N (196.02 g/L di sale di Mohr + 15 mL di acido solforico concentrato per litro) (Sol.B);
- acido solforico concentrato ($\rho=1.84$);
- acido fosforico concentrato ($\rho=1.69$);
- indicatore: soluzione di difenilammina solforica, in 50 ml di acido solforico concentrato si sciolgono 0.5g di difenilammina⁽³⁾.

Estrazione

- prelevare da 0.5 a 2.0 g di suolo (2.0 g se il suolo si ritiene povero in S.O.);
- aggiungere 10 mL di Sol. A agitando con cautela;

- aggiungere 20 mL di H_2SO_4 concentrato assicurandosi che vengano dilavati i residui di suolo depositati sulle pareti della beuta e agitare nuovamente;
- lasciare a riposo per 30', poggiando sull'apertura della beuta un vetrino d'orologio, sotto cappa ed agitando di tanto in tanto⁽¹⁾;
- diluire con 200 mL H_2O ;
- aggiungere 10 mL di H_3PO_4 e alcune gocce di indicatore;
- titolare con la Sol. B fino a viraggio del colore dal blu-viola al verde petrolio.

Si effettua contemporaneamente una prova in bianco con 10 mL di dicromato + 20 mL di acido solforico + 10 mL di acido fosforico + 200 mL di acqua distillata⁽²⁾, rispettando però i tempi e la metodica.

Note:

- ⁽¹⁾ se dopo il riposo di 30 minuti la soluzione ha assunto già una colorazione verde bisogna ripetere l'analisi dello stesso campione con un quantitativo di suolo minore;
- ⁽²⁾ la differenza tra bianco e titolazione deve essere di almeno 3 mL, in caso contrario l'analisi va ripetuta con un quantitativo di suolo maggiore.
- ⁽³⁾ come indicatore si può utilizzare anche la ferroina ed in questo caso non si aggiunge l'acido fosforico.

Espressione dei risultati

Il contenuto in S.O., valutato in %, viene calcolato mediante la seguente formula:

$$\text{Corg\%} = (S - T) \cdot \frac{10 \cdot 0.003 \cdot 100}{S \cdot 0.77 \cdot P}$$

dove:

S = mL della Sol. B, utilizzati nella prova in bianco;

T = mL della Sol. B, utilizzati nella determinazione del campione in analisi;

0.003 = meq del C;

10 = mL della Sol. A impiegati nella reazione di ossidoriduzione;

0.77 = percentuale di C.O. realmente ossidata nelle condizioni sperimentali adottate;

P = peso del suolo utilizzato nella determinazione.

Il valore di carbonio organico trovato, moltiplicato per il fattore 1.724, darà il contenuto percentuale in sostanza organica del suolo esaminato.

5.2-II Determinazione del calcare

Il calcio è molto diffuso nella litosfera sia tra i minerali delle rocce eruttive (plagioclasti, feldspati), sia tra le rocce che tra i minerali delle rocce sedimentarie (apatiti, calcite, dolomiti, gesso) (Sequi & De Nobili, 2000).

Nei terreni agrari il calcio si trova sotto forma di carbonato (terreni calcarei, dolomitici, marnosi), di solfato (terreni gessosi, marno-gessosi), di plagioclasti (terreni anortiti) e altri silicati che ne contengono quantità più o meno sensibili.

Il contenuto di calcio nel suolo varia notevolmente.

Vi sono suoli con un contenuto di calcio che si aggira tra lo 0.1 e lo 1.5 % mentre ve ne sono altri in cui si attestano valori molto alti, in suoli calcarei e gessosi, o valori molto bassi, dovuti a fenomeni di dilavamento molto spinti.

La conoscenza del contenuto in carbonati totali, impropriamente definito per convenzione “calcare totale” è utile per la corretta interpretazione del pH, per valutare l’incidenza del calcare nel volume del suolo e quindi la proporzione della frazione più direttamente interessata alla nutrizione vegetale, e per calcolare correttamente i fabbisogni idrici (Boero, 2000).

Sulla base del contenuto in “Calcare totale”, i suoli possono essere così distinti:

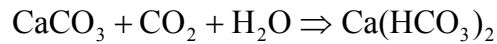
- poveri: < 25 g/kg;
- mediamente dotati: $25 - 100$ g/kg;
- ben dotati: $100 - 150$ g/kg;
- ricchi: $150 - 250$ g/kg;
- eccessivamente dotati: > 250 g/kg.

Mentre in base al contenuto in “Calcare attivo”, la classificazione è la seguente:

- basso: < 50 g/kg;
- medio: $50 - 150$ g/kg;
- elevato: > 150 g/kg.

I suoli calcarei vengono definiti suoli alcalini costituzionali e sono caratterizzati da un valore di pH massimo di 8.2-8.3. Valori che non vengono superati nemmeno quando il contenuto in calcare è molto elevato. Al contrario, pH più elevati indicano la presenza di sodio in eccesso.

Nei suoli calcarei la fonte principale è ovviamente costituita dal carbonato di calcio, poco solubili ma che, in presenza di acqua carbonatica, si trasforma in bicarbonato:



In questa trasformazione la finezza del calcare ha un ruolo assai importante tanto da aumentare la superficie di contatto con la soluzione del suolo e facilitare la solubilizzazione. Il calcare più finemente suddiviso, delle dimensioni dell'argilla e del limo, viene spesso denominato "attivo".

5.2-II.a Principi

Il contenuto in calcare totale viene misurato prevalentemente per via *gas-volumetrica*, cioè misurando il volume di CO₂ che si sviluppa, a temperatura e pressione note, trattando un campione di terre fine con un eccesso di acido cloridrico (Metodo Ufficiale n° V.1-Posizione internazionale ISO 10693) (Mi.P.A.F., 1999)

Prima di procedere con le analisi vere e proprie è necessario fare una prova preliminare per stabilire il quantitativo di campione di suolo che bisogna pesare (0.5g oppure 5g). Tale prova consiste nel prelevare con una scatolina un poco di campione sul quale si verseranno diverse gocce di acido cloridrico (soluzione 1:1), se il

campione avrà una effervescenza modesta o eccessiva si preleveranno quantitativi maggiori o minori di suolo.

5.2-II.b Preparazione del campione

Il campione di suolo, precedentemente essiccato all'aria, viene macinato a mano in un mortaio e setacciato come terra fina a 2 mm.

5.2-II.c Metodologia di analisi

Apparecchiatura

Attrezzatura da laboratorio di uso comune. In particolare:

- calcimetro di Dietrich-Fruehling ;
- termometro;
- barometro.

Reattivi

- acido cloridrico, soluzione 1:1(v/v) (Sol. A).

Procedura

- prelevare da 0.5 a 5.0 g di suolo (5.0 g se il suolo si ritiene povero in carbonati);

- versarlo nel recipiente di contenimento (beuta da 250 mL);
- introdurre nel recipiente 10 mL di Sol. A posti in una provetta da 10 mL in plastica, assicurandosi che non si ribalti;
- chiudere la beuta con il tappo del calcimetro;
- azzerare il calcimetro eguagliando il menisco della buretta a quello del polmone, tenendo il rubinetto superiore aperta;
- chiudere il rubinetto ed abbassare il livello del polmone destro in modo che, in caso di elevata effervescenza, non venga a solubilizzarsi CO_2 nel liquido del calcimetro;
- far sviluppare CO_2 inclinando la beuta in modo che la soluzione venga a contatto con il campione, evitando che l'HCl vada a toccare il tappo del calcimetro;
- dopo lo sviluppo dell'effervescenza, che farà abbassare il livello dell'acqua nella buretta, abbassare il polmone in modo da creare una leggera depressione;
- continuare ad agitare la beuta fino a completo sviluppo di CO_2 ;
- eguagliare la pressione interna a quella esterna allineando menischi di livello;

-attendere qualche minuto fino a stabilizzazione dei menischi di livello ed eseguire la lettura del volume di CO₂ che si è sviluppata.

Espressione dei risultati

Il calcare totale si esprime in g/kg, senza cifre decimali.

Tenendo conto della temperatura e pressione barometrica alla quale è stata eseguita l'analisi, si riporta il volume di gas svolto alla temperatura di 0°C ed alla pressione di 760 mm Hg (101.325 kPa), mediante l'espressione seguente:

$$V_0 = \frac{V_t \cdot (P_t - f) \cdot 273}{760 \cdot (273 + t)}$$

dove:

V_0 = volume di gas svolto, corretto a 0°C e a pressione atmosferica di 101.325 kPa, espresso in mL;

V_t = volume del gas svolto alla pressione ed alla temperatura di analisi, espressi in mm;

P_t = pressione barometrica al momento dell'analisi, espressi in mm di Hg;

t = temperatura al momento dell'analisi, espressi in C°;

ρ = tensione di vapore dell'acqua alla temperatura t , espressa in mm di Hg, derivante dalla seguente espressione empirica:

$$f = \exp\left(8.341 - \frac{3869.251}{t + 230}\right)$$

Quindi si passa a valutare il contenuto in calcare totale mediante la seguente formula:

$$C = \frac{V_0 \cdot 0.0044655 \cdot 1000}{P}$$

dove:

C = contenuto in calcare totale espresso in g/kg di CaCO_3 nel suolo;

V_0 = volume di gas svolto, corretto a 0°C e a pressione atmosferica di 101.325 kPa;

0.0044655 = equivalente gas volumetrico;

P = massa del suolo sottoposta all'analisi, espressa in grammi.

5.2-III Determinazione della tessitura

Lo studio della costituzione fisico-meccanica del suolo si riferisce alla determinazione delle componenti del suolo di varia finezza, indipendentemente dalle funzioni che essi esplicano. Si tratta quindi di un'indagine granulometrica riferita alla sola dimensione delle particelle

In particolare sulla base della classificazione U.S.D.A. (United States Department of Agriculture) sono definite per la terra fina (sottovaglio a 2.0 mm) le seguenti classi dimensionali:

<i>Sabbia grossa</i>	2.0 - 0.2 mm
<i>Sabbia fine</i>	0.2 - 0.05 mm
<i>Limo grosso</i>	0.05 - 0.02 mm
<i>Limo fine</i>	0.02 - 0.002 mm
<i>Argilla</i>	< 0.002 mm=2 micron

E' opportuno rammentare che le particelle di dimensione inferiore a 2 micron godono delle proprietà dei colloidi.

La metodologia di analisi si basa sulla differente velocità di sedimentazione delle particelle in un fluido (*legge di Stokes*):

"Un corpo immerso in un fluido in quiete sedimenta con velocità direttamente proporzionale alla differenza di densità tra corpo e fluido, al quadrato del raggio equivalente del corpo stesso, all'accelerazione gravitazionale, ed inversamente proporzionale alla viscosità del fluido".

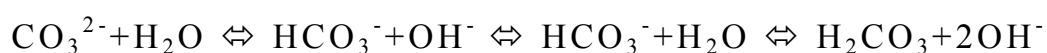
L'attrezzatura generalmente utilizzata per la determinazione della tessitura prende il nome di *levigatore di Andreasen*.

5.2-III.a Preparazione del campione

Il campione di terra fina, posto in una beuta con un volume noto di acqua, viene addizionato con una soluzione di esametafosfato di sodio (NaPO_3)⁶ e sottoposto ad agitazione meccanica prolungata.

Lo ione esametafosfato tende a reagire con il Ca^{2+} con la formazione di esametafosfato di calcio insolubile.

In questo modo vengono sottratti alle superfici colloidali gli ioni Ca^{2+} e sostituiti con ioni Na^+ i quali, in ragione della loro elevata idratazione favoriscono la dispersione dei colloidi. Inoltre la soluzione di esametafosfato di sodio contiene anche Na_2CO_3 , un sale idroliticamente basico. Infatti è possibile scrivere:



In questo modo viene ulteriormente alcalinizzato l'ambiente e sono maggiormente dispersi i colloidi elettronegativi rappresentati dai minerali argillosi.

La sospensione ottenuta dall'agitazione viene portata nel cilindro del levigatore attraverso un vaglio da 0.2 mm che separa la frazione definita come sabbia grossa.

Il sistema costituito dalla sospensione di suolo posta in stato di quiete sedimenta progressivamente per la diversa velocità di caduta delle particelle così come definito dalla legge di Stokes.

Dalla sospensione di suolo presente nel levigatore si prelevano, ad opportuni intervalli di tempo, aliquote di suolo torbido nelle quali saranno presenti le particelle non

sedimentate. Si rende opportuno, quindi, calcolare i tempi di sedimentazione per le classi dimensionali ricercate.

Infatti, per la legge del moto uniforme la velocità (v) è uguale al rapporto tra spazio di caduta percorso dalle particelle (h), espresso in metri (m), e tempo (t), espresso in secondi (s), impiegato a percorrere lo spazio considerato. In formula:

$$v = \frac{h}{t}$$

dove v è espresso in m/s.

Per il moto di particelle supposte di forma sferica in un fluido si ritiene valida la legge di Stokes:

$$v = \frac{2}{9} \cdot \frac{(D-d) \cdot g}{\eta} \cdot r^2$$

poiché $v = h/t$:

$$\frac{h}{t} = \frac{2}{9} \cdot \frac{(D-d) \cdot g}{\eta} \cdot r^2$$

da cui

$$t = \frac{2}{9} \cdot \frac{\eta \cdot h}{(D-d) \cdot g} \cdot \frac{1}{r^2}$$

dove, oltre ai parametri già specificati, abbiamo che:

r (raggio delle particelle) = mm

D (densità delle particelle) = kg/m^3 = 2650 kg/m^3 (suolo)

d (densità del fluido) = kg/m^3 = 1000 kg/m^3 (acqua)

g (accelerazione di gravità) = m/s^2 = 0.981 m/s^2

η (viscosità del fluido) = $\text{kgm}^{-1}\text{s}^{-1}$ = 0.001 kg/msec (acqua)

Durante la determinazione la temperatura è considerata costante a 20°C perché influenza le costanti di densità dei fluidi e la viscosità.

Ad esempio per una temperatura di 25°C il tempo di sedimentazione deve essere corretto di un fattore di proporzionalità pari a 0.888. Nel caso della sabbia fine (particelle della dimensione minima di 0.05 mm) il raggio sarà di 0.0025 mm, se l'altezza del cilindro del levigatore tra il pelo libero della sospensione ed il punto di prelievo della pipetta misura 20 cm (e rappresenta lo spazio s di caduta) avremo:

$$t = \frac{9}{2} \cdot \frac{0.001 \cdot 20}{(2650 - 1000) \cdot 0.981} \cdot \frac{1}{(0.0025)^2} = 89\text{s} = 1'29''$$

Se si effettua il prelievo dopo 1' e 29" la sabbia fine avrà percorso i 20 cm del cilindro del levigatore collocandosi al di sotto del punto di prelievo della pipetta. L'aliquota di torbidità prelevata con la pipetta conterrà le frazioni limose ed argillose in rapporto alla loro presenza nella sospensione di suolo ed al volume del cilindro.

5.2-III.b Metodologie di analisi (Mi.P.A.F., 1999)

Apparecchiatura:

Attrezzatura da laboratorio di uso comune. In particolare:

- levigatore di Andreasen.

Reagenti:

- soluzione A (componenti per 1 L) ;
- sodio esametafosfato [(NaPO₃)₆] 35.7 g;
- sodio carbonato anidro (Na₂CO₃) 8 g.

Estrazione

- prelevare 10 g di suolo (20 g se il suolo è sabbioso) ;
- introdurre nel recipiente 10 mL di sol. A e 200 mL di H₂O distillata;
- agitare per 2 h;

- setacciare su vaglio a maglie di 0.2 mm;
- travasare quantitativamente nel levigatore di Andreasen;
- svuotare la pipetta e agitare il levigatore;
- effettuare i prelievi ad intervalli di tempo opportuni;
- raccogliere i prelievi in capsule tarate ed essicarli in stufa a 105°C;

Espressione dei risultati

- le diverse classi dimensionali sono espresse in g/kg
- con l'eccezione della sabbia grossa (determinata per setacciatura e direttamente riferibile al kg) le altre frazioni (limo grosso, limo fine ed argilla) sono calcolate sulla base del peso del sedimento raccolto nelle capsule in relazione al volume del levigatore al momento del prelievo. La sabbia fine è calcolata, invece, per complemento a 1000 della somma delle altre 4 frazioni.
- occorre, inoltre, considerare il peso dei sali della soluzione disperdente contenuti nel volume prelevato.

5.2-III.c Determinazione della classe tessiturale

Una volta calcolata la composizione percentuale delle diverse classi dimensionali, si confrontano i valori ottenuti

con il triangolo delle tessiture riportato sui manuali di analisi e si giunge alla determinazione della classe tessiturale (argillosa, limosa, sabbiosa, franca o combinazione di tali definizioni; ad esempio: argillo-limosa).

5.2-IV Determinazione del contenuto totale di ferro

Il ferro è l'elemento particolarmente abbondante in tutti gli ambienti naturali essendo presente in minerali primari e secondari, come ione ferroso (Fe^{2+}) e ferrico (Fe^{3+}). La sua concentrazione nella pedosfera può variare dall'1% al 20% con una media di circa il 3%.

5.2-IV.a Principio

Il campione viene fuso in ambiente alcalino, la perla di fusione solubilizzata in acido cloridrico e il contenuto dei tre elementi determinato per spettrofotometria in assorbimento atomico (FAAS) (Metodica ufficiale n°IX.1-1999 – Posizione internazionale assente).

5.2-IV.b Preparazione del campione

Il campione di suolo viene essiccato all'aria e pestato in mortaio di ceramica. Successivamente setacciato come terra fine.

5.2-IV.c Metodologia di analisi

Apparecchiatura

Attrezzatura da laboratorio di uso comune:

- crogioli di platino di capacità di 50 ml;
- forno a muffola;
- spettrofotometro in assorbimento atomico con bruciatore ad azoto protossido;
- spatola di platino.

Reagenti

- Miscela di fusione: Mescolare parti uguali di sodio carbonato (Na_2CO_3) e potassi carbonato (K_2CO_3);
- soluzione diluita (1:1) di acido cloridrico;
- soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg/L) di Fe;
- soluzione (50g/L) di sodio e potassio: trasferire in matraccio tarato da 500 mL 50 g della miscela di fusione.

Aggiungere circa 200 mL di acqua distillata e, lentamente, la soluzione diluita di acido cloridrico fino a cessata effervescenza.

Estrazione

- trasferire 1g del campione setacciato a 2mm ed essiccato in stufa a 105°C in un crogiolo di platino;
- aggiungere circa 5g della miscela di fusione ed omogeneizzare con l'aiuto della spatola in platino;
- riscaldare la miscela su fiamma Bunsen, lentamente per evitare eccessivo schiumeggiamento;
- terminato lo sviluppo di gas, il crogiolo viene tenuto per 15 minuti in forno a muffola a 900°C;
- dopo aver fatto raffreddare il contenuto del crogiolo aggiungere la soluzione diluita di acido cloridrico;
- utilizzare la soluzione limpida che si è ottenuta per determinare il contenuto di ferro totale.

Preparare la prova in bianco seguendo le stesse modalità operative, omettendo il campione di suolo.

Preparazione della curva di taratura

Preparare la curva di taratura per il ferro allo spettrofotometro utilizzando la fiamma aria- acetilene. Definire per lo strumento in dotazione condizioni tali da rispettare la proporzionalità tra l'assorbanza e la concentrazione della soluzione standard di lavoro.

Impiegare la lampada di ferro utilizzando la lunghezza d'onda: Ferro 248,3 nm.

Espressione dei risultati

Il contenuto totale di ferro è espresso in g/Kg senza cifre decimali

Per il calcolo viene utilizzata l'espressione dei risultati:

$$C_{Fe} = [(A-B) \cdot D \cdot V] / m = \text{g/kg}$$

C_{Fe} = contenuto totale di ferro nel suolo, espressa in g/Kg;

A = concentrazione dell'elemento nella soluzione del campione, espresso in mg/L;

B = concentrazione dell'elemento nella soluzione per la prova in bianco, espressa in mg/L;

V = volume finale, espresso in millilitri;

D = fattore di diluizione

M = massa del campione di terra fine utilizzata.

5.2-V Determinazione del ferro estraibile in ossalato di ammonio acido

5.2-V.a Principio

L'ammonio ossalato acido solubilizza il ferro degli ossidi amorfi tramite un meccanismo di complessazione. L'alta stabilità del complesso Fe-ossalato fa sì che il reattivo porti in soluzione anche il ferro legato alla sostanza organica.

5.2-V.b Preparazione del campione

Il campione di suolo viene essiccato all'aria e pestato in mortaio di ceramica. Successivamente setacciato come terra fina a 2 mm.

5.2-V.c Metodologia di analisi.

Apparecchiatura

Attrezzatura da laboratorio di uso comune. In particolare:

- agitatore rotante ;
- centrifuga;
- I.C.P.

Reagenti:

- Soluzione di ammonio ossalato: Sciogliere in circa 800 mL di acqua distillata, in matraccio tarato da 1000 mL, 28,42 g di ammonio ossalato monoidrato $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Portare a volume con acqua distillata.
- soluzione di acido ossalico: Sciogliere in circa 800 mL di acqua distillata, in matraccio tarato da 1000 mL, 25,21 g di acido ossalico diidrato $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
- soluzione estraente di ammonio ossalato a pH3: Trasferire in un becher da 1000 mL 350 mL di ammonio ossalato e 268 mL della soluzione di acido ossalico. Portare la soluzione a pH 3 per aggiunta di opportune quantità di una delle due soluzioni sopra citate.
- soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000mg/L) di ferro.

Estrazione

- trasferire 0.8 mg del campione di suolo macinato a 2mm in contenitore adatto alla centrifuga;
- aggiungere 40 mL di estraente di ammonio ossalato a pH3;

- agitare per 4 h al buio (per evitare la fotodegradazione dei complessi);
- centrifugare per 15 minuti a 2500 giri/min e filtrare il surnatante (se vi sono residui organici);
- utilizzare il surnatante per la determinazione di Fe, operando opportuna diluizione (1:20).

Preparare la prova in bianco seguendo le stesse modalità operative, omettendo il campione di suolo.

Preparazione della curva di taratura

Per preparare la curva di taratura del Fe all'ICP si utilizza come gas di trasporto l'argon. Bisogna standardizzare lo strumento con condizioni tali da rispettare la proporzione tra la lettura della lunghezza d'onda del ferro e la concentrazione della soluzione standard di lavoro.

Si usa la seguente lunghezza d'onda: Fe 259.940 nm

Espressione dei risultati

Il contenuto di Fe viene espresso in mg/kg.

Per il calcolo viene usata la seguente espressione:

$$C_{Fe} = \underline{ppm * V * D} * 1000000 = mg/kg (ppm)$$

C_{Fe} = contenuto in ferro attivo nel suolo, espresso in mg/kg

ppm = contenuto in ferro nello standard da lavoro, espresso in mg/L

m = peso del campione di terra fine impiegata, espressi in grammi

D = fattore di diluizione (20)

V = volume dell'estraente impiegata, espressa in mL (40 ml)

1000000 = conversione in mg

5.2-VI Determinazione del ferro estraibile in ditionito-citrato

5.2-VI.a Principio

Gli ossidi di ferro “liberi” come goethite e gibbsite, sono estratti con una soluzione di sodio ditionito e sodio citrato. Il metodo è detto di “Holmgren” (Metodica Ufficiale 35, 1999).

5.2-VI.b Preparazione del campione

Il campione di suolo viene essiccato all'aria e pestato in mortaio di ceramica. Successivamente setacciato come terra fina a 2 mm.

5.2-VI.c Metodologia di analisi

Apparecchiatura:

Attrezzatura da laboratorio di uso comune. In particolare:

- agitatore rotante;
- centrifuga;
- I.C.P.

Reagenti:

- Soluzione estraente di sodio citrato biidrato: Sciogliere in acqua, in matraccio tarato da 1000ml 88.23 g/L di sodio citrato biidrato 0.3 mol/l ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \bullet 2\text{H}_2\text{O}$) e portare a volume. Questa soluzione non deve essere conservata per lunghi periodi.
- soluzione estraente di sodio bicarbonato: Sciogliere in acqua in matraccio tarato da 1000 ml 84.01 g/L di sodio

bicarbonato 1 mol/L (NaHCO_3) e portare a volume. Questa soluzione non deve essere conservata per lunghi periodi.;

- sodio ditionito: Sodio ditionito ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) ;

- Miscela estraente di citrato bicarbonato: Aggiungere 250 mL della soluzione di sodio bicarbonato a 1000 mL della soluzione di sodio citrato biidrato ed agitare. La miscela deve essere preparata al momento dell'estrazione;

- soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg/L) di ferro.

Estrazione:

- trasferire 0.5 g di suolo in falcon;

- aggiungere 25 mL di miscela estraente di citrato bicarbonato;

- aggiungere 0.50 mg di sodio ditionito per ogni campione;

- tenere in agitazione per 16 ore;

- centrifugare per 15 minuti a 2500 giri al minuto e filtrare il surnatante (se vi sono residui organici)

- utilizzare il surnatante per la determinazione del Fe operando opportuna diluizione (1:20)

Preparare la prova in bianco seguendo le stesse modalità operative, omettendo il campione di suolo.

Preparazione della curva di taratura

Per preparare la curva di taratura del Fe all'ICP si utilizza come gas di trasporto l'argon. Bisogna standardizzare lo strumento con condizioni tali da rispettare la proporzione tra la lettura della lunghezza d'onda del ferro e la concentrazione della soluzione standard di lavoro.

Si usa la seguente lunghezza d'onda: Fe: 259.940 nm

Espressione dei risultati

Il contenuto di Fe è espresso in mg/kg.

Per il calcolo viene usata la seguente espressione:

$$C_{Fe} = \frac{ppm \cdot v \cdot D}{m \cdot 1000} \cdot 1000000 = mg/kg \text{ (ppm)}$$

C_{Fe} = contenuto in ferro attivo nel suolo, espressi in mg/kg

ppm = contenuto in ferro nella soluzione del campione, espresso in mg/L

m = peso del campione di terra fine impiegata, espressi in grammi

D = fattore di diluizione (20)

V = volume dell'estraente impiegata, espressa in mL (25L)

1000000 = conversione in mg

5.2-VII Diffrazione a raggi X

La tecnica analitica di diffrazione a raggi X (XRD) è la più utilizzata per lo studio dei minerali del suolo in generale e di minerali argillosi in particolare, dato che per questi ultimi consente, con pochi trattamenti diagnostici, di evidenziarne con certezza la presenza (Mirabella *et al.*, 2005).

Dai risultati diffrattometrici si possono ricavare molte informazioni quali, ad esempio, la struttura cristallina, il grado di “cristallinità” dei minerali e la carica di strato, nonché indicazioni circa l’interazione con componenti chimici di origine organica, quali pesticidi ed erbicidi (Terribile *et al.*, 2005).

I raggi X sono radiazioni elettromagnetiche di lunghezza d’onda (λ) molto piccola, in particolare, quelle usate per le indagini mineralogiche hanno valori di λ dell’ordine di 0,1 nm e pertanto sono dotate di altissima energia e di elevato potere di penetrazione rispetto alla luce visibile la cui lunghezza d’onda varia da 400 a 720 nm.

I raggi X sono prodotti in apposite lampade, entro cui è stato fatto il vuoto, costruite da un catodo in tungsteno e

da un anodo metallico, tra cui viene applicata una differenza di potenziale. L'anodo, detto anche anti-catodo, delle lampade più comunemente utilizzate è costituito di rame, cobalto, ferro o molibdeno.

Quando i cristalli vengono colpiti dai raggi X, questi penetrano al loro interno e vengono diffratti dai piani reticolari soltanto se viene soddisfatta l'equazione di Bragg:

$$n \lambda = 2d \sin \theta$$

dove: n = numero intero;

λ = lunghezza d'onda;

d = distanza fra due piani reticolari;

θ = angolo formato dal raggio incidente con il piano reticolare.

L'equazione di Bragg può essere riformulata in modo da mettere in relazione la distanza tra i piani reticolari d e l'angolo di diffrazione θ :

$$\frac{d}{n} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$$

Come si può notare, i valori di d e di θ sono inversamente proporzionali.

Il risultato dell'analisi diffrattometrica è rappresentato da una curva in un sistema di assi ortogonali, dove in ascissa sono riportati i valori 2θ e in ordinata le intensità dei raggi riflessi.

I diagrammi che si ottengono sono rappresentati da una successione di picchi con un massimo in corrispondenza dell'angolo 2θ in cui si è verificata la diffrazione.

Poiché non esistono due cristalli con la stessa configurazione di atomi nelle tre dimensioni, ogni minerale è contraddistinto da una serie di angoli di diffrazione caratteristici e peculiari, che ne permettono l'identificazione.

5.2-VII.a Principio

Il metodo consiste nel mettere a confronto i tracciati diffrattometrici ottenuti sul campione tal quale (TQ), sul campione riscaldato a 300 ed a 500 °C e sul campione trattato con glicerolo.

5.2-VII.b Preparazione del campione

Il campione di suolo viene essiccato all'aria e pestato in mortaio di ceramica. Successivamente setacciato come terra fina a 2 mm.

5.2-VII.c Metodologia di analisi

Apparecchiatura

Attrezzatura da laboratorio di uso comune.

In particolare:

- diffrattometro a raggi X;
- stufa a muffola.

Reagenti

- Acqua ossigenata al 30%;
- glicerolo

Estrazione

Per l'analisi mineralogica sono stati selezionati 42 campioni (22 per il Fortore e 20 per la Valle Telesina) a partire da un set iniziale di 168 campioni.

Per la caratterizzazione dei minerali del suolo mediante diffrazione a raggi X è stata seguita la metodologia

standard (Metodica Ufficiale n°IV.1, 2005). In particolare dai campioni selezionati è stata utilizzata la frazione di argilla separata per sedimentazione in acqua distillata dopo un pre-trattamento del suolo con acqua ossigenata al 30 % per eliminare la sostanza organica.

La mineralogia della frazione argillosa è stata determinata su campioni di argilla orientati con diffrattometro RIGAKU GEIGERFLEX D/MAX III C e radiazione Co-K α ferro filtrata generata a 40 kv, 30 mA ad una velocità di scansione di 2 °C al minuto con fenditure divergente a 1°, ricevente 0.15° e convergente 1°.

I campioni sono preparati in modo che le particelle abbiano una disposizione casuale o random ed il metodo consiste nel riempire la cavità in un vetrino con il campione da analizzare.

Il campione posizionato sul vetrino è sottoposto a scansione diffrattometrica ottenendo il primo dei diffrattogrammi (TQ). Successivamente viene fatto il trattamento a caldo, che consiste nel mettere il vetrino con il campione in muffola per 2 ore da quando raggiunge la temperatura di 300 °C e dopo adeguato raffreddamento si procede alla lettura.

Lo stesso procedimento va eseguito ad una temperatura di 500 °C.

Infine si tratta il campione con glicerolo e si procede alla quarta ed ultima lettura.

5.3 Analisi spettroradiometriche

Le misure di riflettanza bi-direzionale sono state realizzate presso il laboratorio di spettroradiometria del CNR-ISA FoM di Ercolano, su campioni di terra fina setacciati a 2 mm. Ciascun campione di suolo è stato sistemato in una capsula circolare nera, di 5 cm di diametro e 0.5 cm di profondità, ma non compresso, in modo da ottenere una superficie liscia ed evitare, nel contempo, la riflessione speculare (Leone, comunicazione personale).

Le misure sono state realizzate utilizzando uno spettroradiometro mod. ASD FieldSpec Pro 350-2500 nm (figure 13).



Figura 13. Spettroradiometro mod. ASD FieldSpec pro 350-2500 nm

Questo strumento combina tre spettrometri (figura 14) operanti nell'intero spettro di lunghezza d'onda 350–2500 nm, con un intervallo di campionamento ≤ 1.5 nm, nella regione 350-1000 nm e di 2 nm nella regione 1000-2500 nm (ASD, 1995).

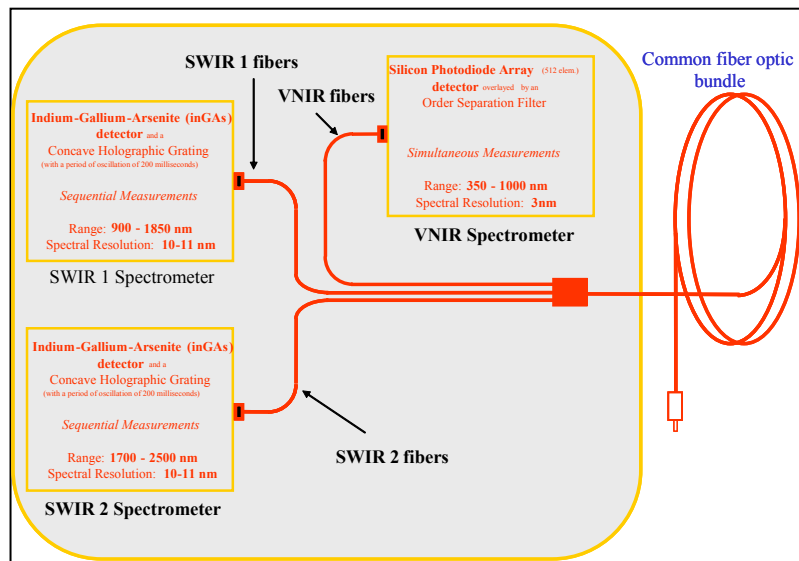


Figura 14. Rappresentazione schematica della struttura interna di uno spettroradiometro mod ASD FieldSpec pro 350-2500 nm (Gent. concessione Dr. A. P. Leone).

I campioni sono stati illuminati utilizzando due lampade alogene, posizionate nello stesso piano, ad una distanza di 30 cm dal campione, con una inclinazione di 45° (figura 15).

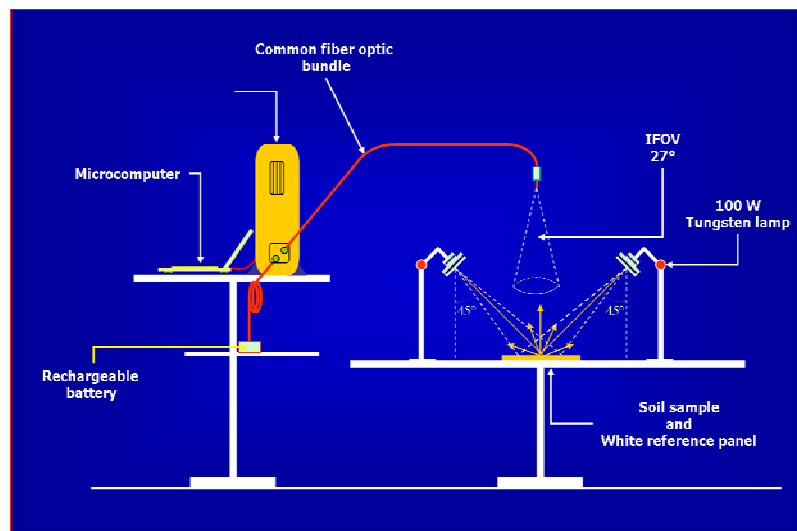


Figura 15. Setup di laboratorio utilizzato per la realizzazione delle misure di riflettanza dei suoli (Gent. concessione Dr. A. P. Leone)

La radianza del target (suolo) è stata rapportata a quella di un pannello bianco di riferimento (Spectralon), misurata nelle stesse condizioni di illuminazione del target, per ottenere valori di riflettanza bi-direzionale. Per ciascun campione sono state realizzate due serie di 7 misure. La prima misura è stata realizzata al nadir, le sei misure successive sono state realizzate da angoli di osservazione di +10, +20, +30 e - 10, -20, -30 gradi rispetto al nadir. (+ e - si riferisce agli angoli di osservazione a destra e poi a sinistra), nel piano di illuminazione delle due lampade. Una seconda serie di misure, identica alla prima, è stata realizzato dopo aver ruotato di 90° la capsula contenete il suolo. In totale, per ciascun campione sono state realizzate quattordici misure

Per ridurre il rumore strumentale casuale, su ciascun campione e per ciascuna posizione sono state effettuate due misure di riflettanza. Le due misure sono state successivamente mediate.

Gli spettri mediati di riflettanza (R) sono stati trasformati nei relativi spettri di assorbanza ($= \log 1/R^2$) (figura 16).

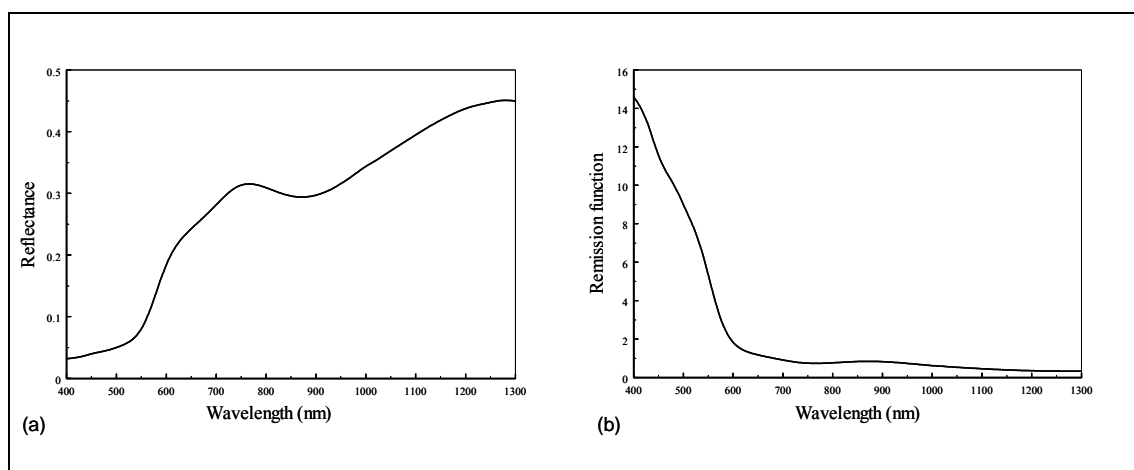


Figura 16. Spettro originale di riflettanza e relativo spettro di assorbanza nell'intervallo di lunghezza d'onda 400-1300 nm.

Successivamente, sono state calcolate le derivate seconde degli spettri di assorbanza.

La trasformazione in derivata seconda degli spettri di riflettanza è particolarmente sensibile al rumore strumentale ad elevata frequenza. La mediazione degli spettri, di cui si è riferito in precedenza, anche se efficace, non è sufficiente a produrre una riduzione del rumore strumentale adeguata al procedimento di calcolo delle derivate seconde degli spettri di assorbanza. Per ovviare a tale problema è necessario adottare idonee procedure di filtraggio (Tsai and Philpot, 1998) da applicare agli spettri originali, agli spettri di assorbanza o, direttamente, alle curve derivate (eg., O'Haver and Green, 1976; Kosmas et

al., 1984). Nel nostro caso, il migliore risultato è stato ottenuto applicando agli spettri di assorbanza un filtro “Savitzky-Golay” (Savitzky and Golay, 1964), prima della loro trasformazione in derivata II.

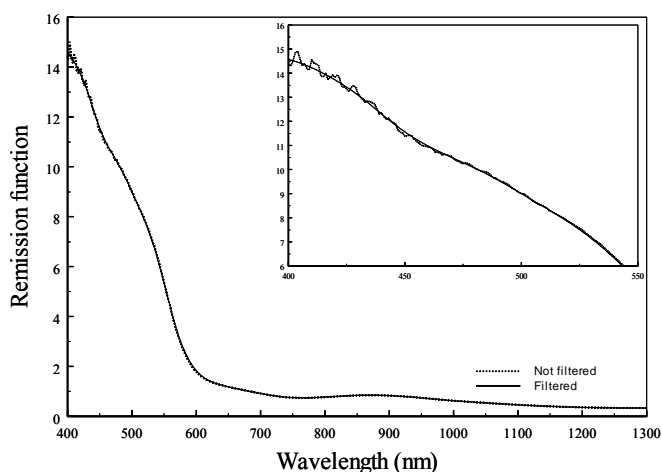


Figura 17. Effetti del filtraggio Savitzky-Golay sulla funzione di remissione dell’intervallo di lunghezza d’onda 350-1300 nm.

Utilizzando questo procedimento, il rumore ad elevata frequenza è stato significativamente ridotto, senza tuttavia degradare la forma della curva di remissione (figura 17). Il filtraggio spettrale ed il calcolo della derivata II sono stati realizzati utilizzando il software Table Curve 2D Vers. 5.0 (AISN Soft. Inc, 2000).

Per ciascuno degli spettri di derivata seconda sono state valutate le intensità dei picchi di assorbimento utilizzando il metodo “picco a picco” (Leone, 2000).

CAP. 6 RISULTATI E DISCUSSIONI

6.1 Relazioni tra le misure angolari

Su una selezione casuale di trenta campioni di suolo è stato valutato l'effetto dell'angolo di misura sia sulla riflettanza che sulle derivate II. Una descrizione più dettagliata della metodologia di analisi è riportata nel seguente capitolo.

6.1-I Regressione dei dati

La determinazione dell'effetto delle misure angolate sulla misura della riflettanza e sulla valutazione degli assorbimenti (posizione e profondità) è stata effettuata ricorrendo a delle semplici regressioni. Laddove si possano individuare e giustificare degli spostamenti rispetto a relazioni 1:1 rispetto alla posizione 1 (nadir) si deve ritenere che l'angolo di osservazione influenza il valore della misura effettuata.

Per la velocità e la versatilità offerta, si è ritenuto di utilizzare Matlab versione 6.5 (The MathWorks, Inc., Natick, MA, USA). Il software è in grado di importare tabelle in formato foglio di calcolo, e di manipolarle in

modo da separare le informazioni di interesse. Nel presente studio, i dati relativi ai trenta campioni sono stati aggregati in base alla posizione di osservazione. Sono così stati creati quattordici vettori di dati (uno per ciascuna posizione di osservazione) per ciascuno dei quattro gruppi di grandezze che si intende analizzare: riflettanza, valore picco a picco della derivata seconda, valore picco a zero della derivata seconda, e lunghezza d'onda degli assorbimenti.

Il software utilizzato consente una facile automatizzazione del lavoro. Per ciascun gruppo di grandezze è stata valutata la regressione lineare tra le grandezze rilevate nella posizione 1 e quelle rilevate nelle altre tredici posizioni. La procedura realizzata genera automaticamente i tredici diagrammi di regressione e la relativa tabella che sintetizza tutti i parametri calcolati. Infine, sia i grafici che la tabella sono automaticamente salvati in file immagine formato PNG (Portable Network Graphics) e testo, per favorirne il successivo reimpiego nelle più comuni applicazioni in ambiente Microsoft Windows.

6.1-II Risultati

Valori di riflettanza

Come già detto, per valutare l'effetto delle misure angolari sulla riflettanza dei campioni di suolo, si sono utilizzati i valori di riflettanza misurati a 400, 800, 1200, 1600, 2000 e 2400 nm per ciascun campione. Sono state evidenziate le relazioni esistenti tra i valori di riflettanza misurati sulla verticale (posizione 1) e quelli misurati in tutte le altre posizioni (da 2 a 14).

In figura 18 sono confrontati i valori misurati alla posizione 1 rispetto alle posizioni 2 (osservazione inclinata di $+10^\circ$), 3 (inclinazione $+20^\circ$) e 4 (inclinazione $+30^\circ$). Con un R^2 sempre maggiore di 0,99, le relazioni sono molto vicine all'essere uno a uno. Tuttavia, va evidenziato come all'allontanarsi dalla posizione di osservazione verticale, si registra un aumento della riflettanza totale misurata. Tale aumento si manifesta sia con un termine addizionale che moltiplicativo, ed è tanto maggiore quanto più grande è l'angolo di inclinazione.

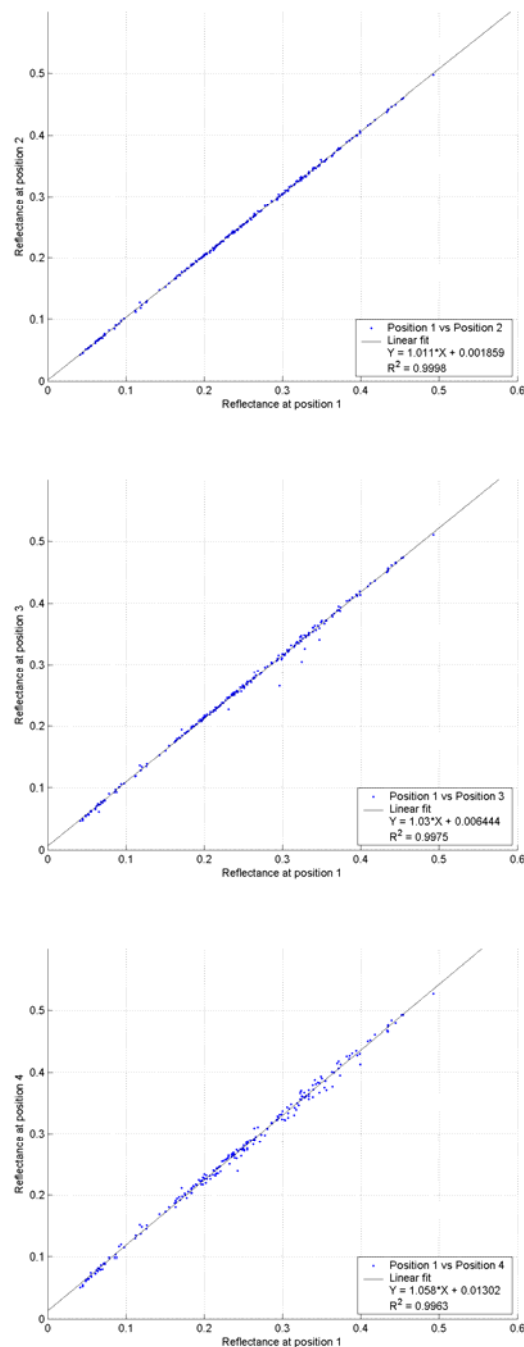


Figura 18. Confronto tra i valori di riflettanza misurati verticalmente e quelli misurati con inclinazione di $+10^\circ$, $+20^\circ$ e $+30^\circ$.

Inclinando l'angolo di osservazione verso sinistra (inclinazione -10° , -20° , -30°) si ottengono risultati del tutto analoghi. In figura 19 sono riportate le rette di

regressione dalle quali si evince ancora una volta che discostandosi dall'osservazione verticale si registra un aumento della riflettanza misurata, pur mantenendo sempre $R^2 \approx 0.99$.

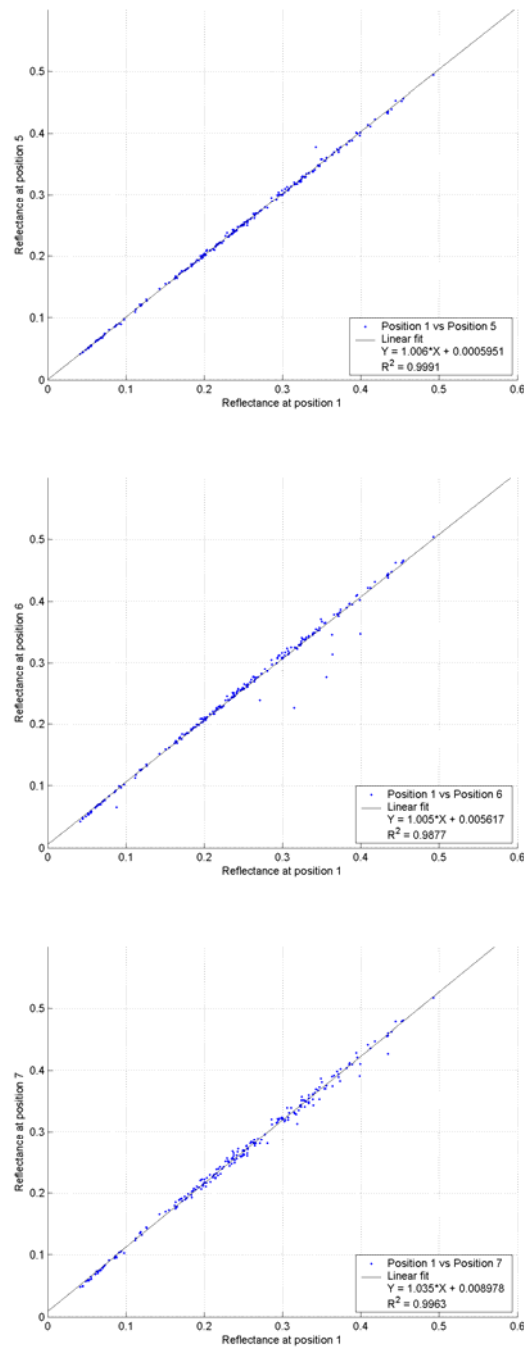


Figura 19. Confronto tra i valori di riflettanza misurati verticalmente e quelli misurati con inclinazione di -10° , -20° e -30° .

Quando si ruota il campione di 90° e si riporta la sonda dello spettroradiometro in posizione verticale (posizione 8), la lettura che si ottiene è identica a quella registrata in posizione 1, con accuratezza dell'ordine del millesimo di percento ed $R^2 = 0.99$ (figura 20).

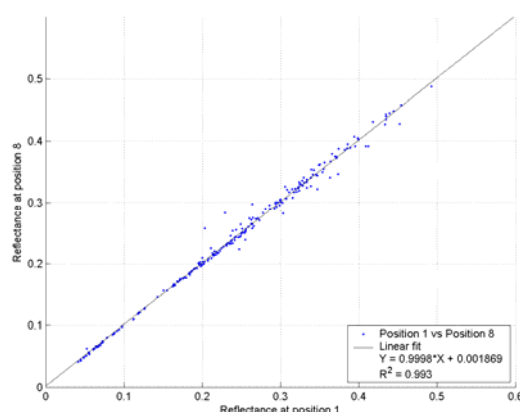


Figura 20. Confronto dei valori di riflettanza misurati verticalmente prima e dopo la rotazione di 90° del campione.

Le relazioni esistenti tra la posizione 1 e le posizioni 9-11 (figura 21) e 12-14 (figura 22) sono in linea con quanto appena esposto. Allontanandosi dalla verticale, sia verso destra ($+10^\circ$, $+20^\circ$ e $+30^\circ$) che verso sinistra (-10° , -20° e -30°), si registra un aumento dei valori di riflettanza stimati. Tale aumento è crescente via via che ci si allontana dalla verticale.

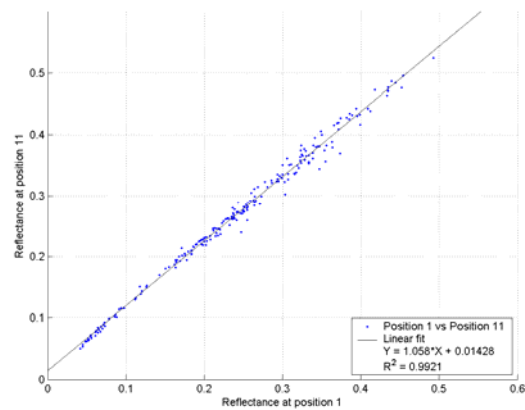
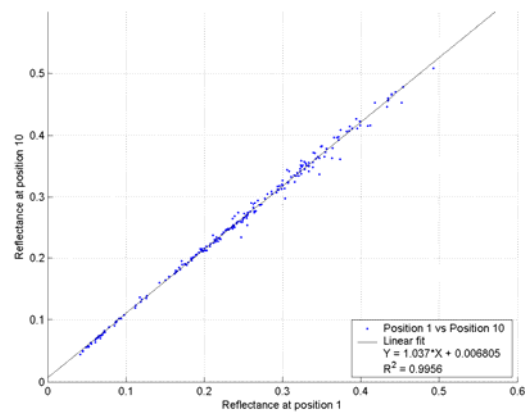
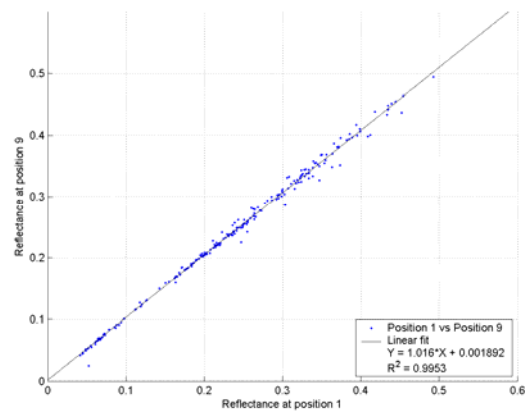


Figura 21. Confronto tra i valori di riflettanza misurati verticalmente e quelli misurati con inclinazione di $+10^\circ$, $+20^\circ$ e $+30^\circ$ sul campione ruotato di 90° .

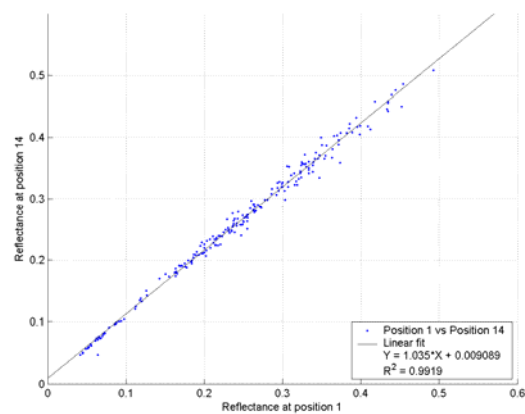
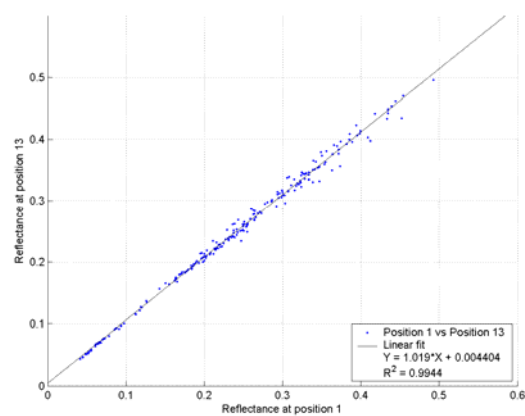
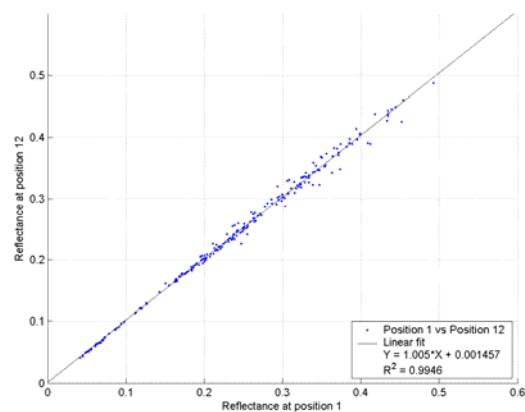


Figura 22. Confronto tra i valori di riflettanza misurati verticalmente e quelli misurati con inclinazione di -10° , -20° e -30° sul campione ruotato di 90° .

Valori picco a picco della derivata seconda

Per valutare l'effetto delle misure angolari sulle bande di assorbimento, ci si è concentrati sugli assorbimenti presenti in tutti i campioni selezionati, ossia quelli intorno a 420, 485, 1413, 1900, 2165, 2203, 2342 nm.

Assumendo come riferimento la misura in posizione 1, la figura 23 riporta le regressioni dei valori picco a picco delle derivate seconde degli assorbimenti rispetto alle misure angolate di $+10^\circ$, $+20^\circ$ e $+30^\circ$. Con un R^2 sempre maggiore di 0.98, si nota come solo la posizione 2 riesca a conferire valori picco a picco della derivata seconda in relazione 1:1 con l'osservazione verticale.

Per deviazioni maggiori di $+10^\circ$ si nota invece una diminuzione della grandezza misurata, più forte per deviazioni maggiori. Si deve rilevare che tale riduzione è solo per un fattore moltiplicativo, mentre nessun termine additivo è presente.

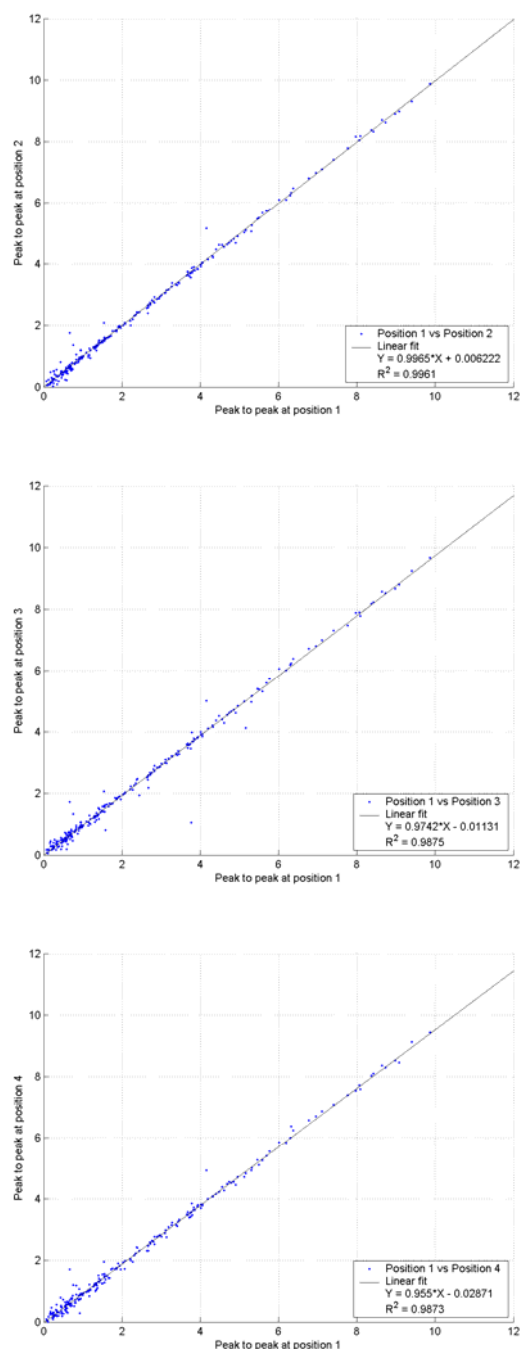


Figura 23. Confronto tra i valori picco a picco della derivata seconda dell'assorbanza misurati verticalmente e quelli misurati con inclinazione di $+10^\circ$, $+20^\circ$ e $+30^\circ$.

Come facilmente si evince dalla figura 24, considerazioni del tutto analoghe valgono per le misure effettuate con

inclinazione di -10° , -20° e -30° , con i valori picco a picco della derivata seconda che tendono a diminuire per angoli di osservazione inclinati per più di -10° .

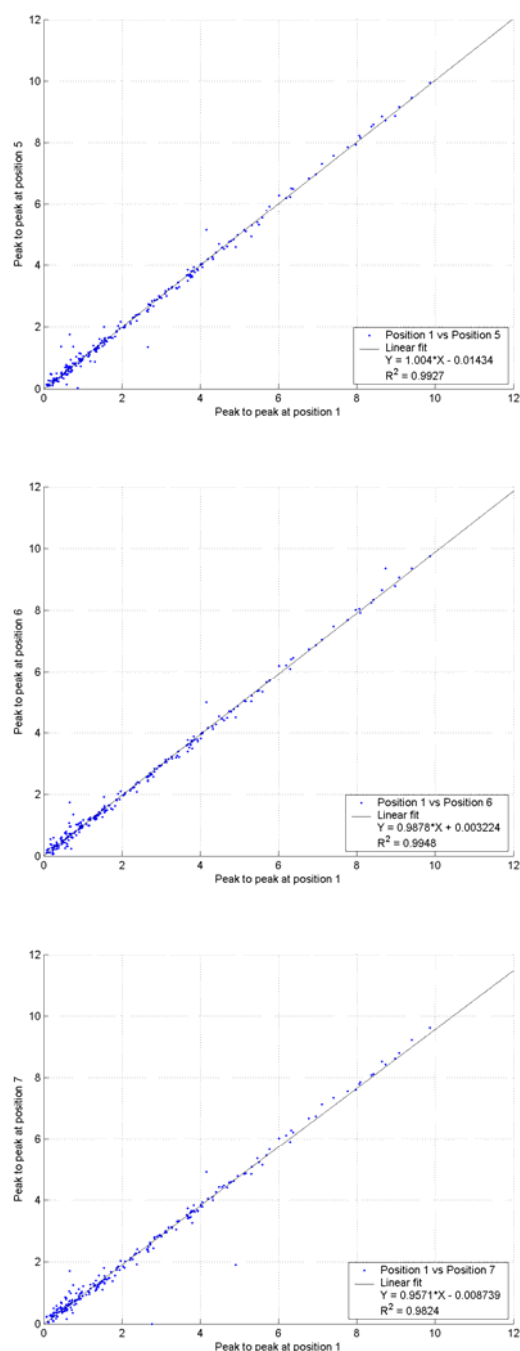


Figura 24. Confronto tra i valori picco a picco della derivata seconda dell'assorbanza misurati verticalmente e quelli misurati con inclinazione di -10° , -20° e -30° .

Dopo la rotazione di 90° del campione, l'osservazione verticale (posizione 8) è nuovamente legata da una relazione 1:1 con la prima osservazione (figura 25), così come ci si deve aspettare.

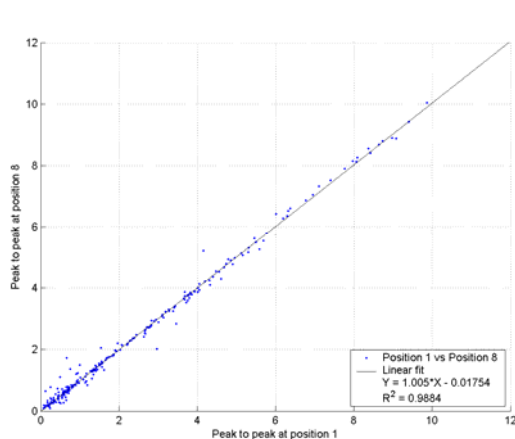


Figura 25. Confronto dei valori picco a picco della derivata seconda dell'assorbanza misurati verticalmente prima e dopo la rotazione di 90° del campione.

Spostando ora l'osservazione di $+10^\circ$, $+20^\circ$ e $+30^\circ$ si ottengono nuovamente risultati analoghi a quelli prima descritti (figura 26), con una riduzione del valore stimato man mano che cresce l'angolo di osservazione. Questa volta però l'osservazione a $+10^\circ$ (posizione 9) non restituisce un risultato 1:1, pur essendovi molto vicino.

Va peraltro notato che la correlazione osservata nella figura 26, tra le misure in posizione 9 e quelle in posizione 1, esibisce il valore di R^2 più basso ($R^2=0.957$).

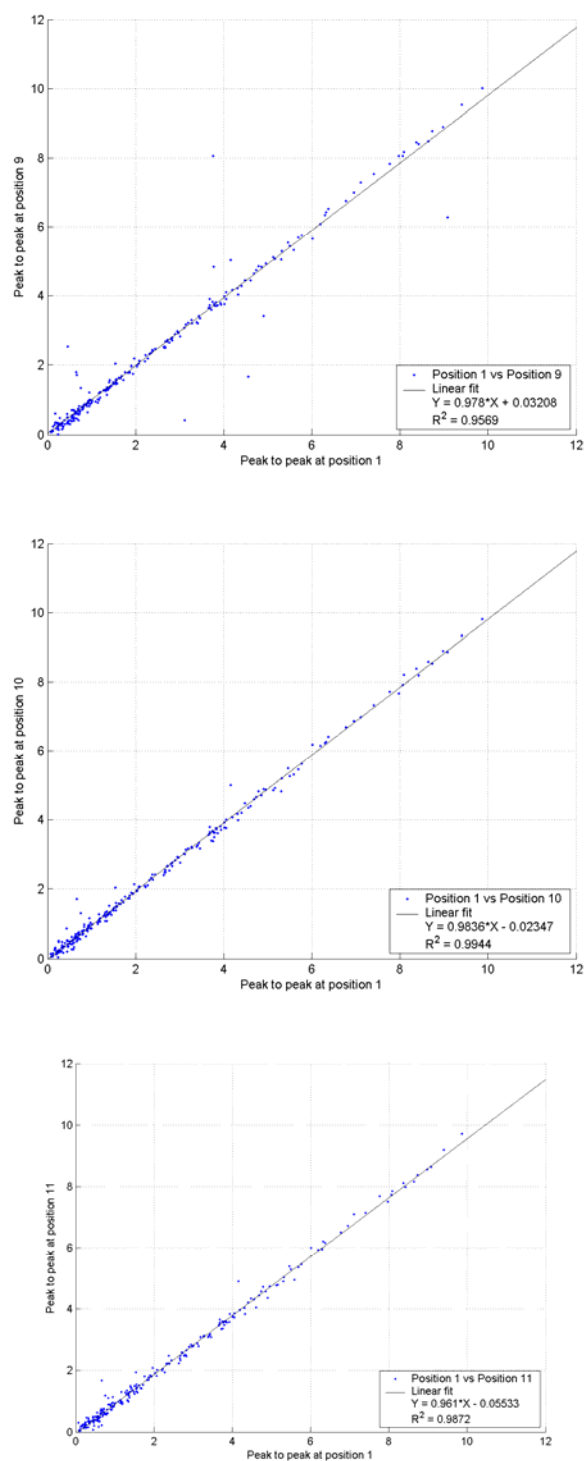


Figura 26. Confronto tra i valori picco a picco della derivata seconda dell'assorbanza misurati verticalmente e quelli misurati con inclinazione di $+10^\circ$, $+20^\circ$ e $+30^\circ$ sul campione ruotato di 90° .

I valori picco a picco della derivata seconda a -10° , -20° e -30° tornano invece a ripetere i risultati delle osservazioni angolate precedenti (figura 27), con stime 1:1 per l'osservazione a -10° , e sottostime per le osservazioni più angolate. Ancora, la sottostima è per un mero fattore moltiplicativo, e nessun fattore sottrattivo.

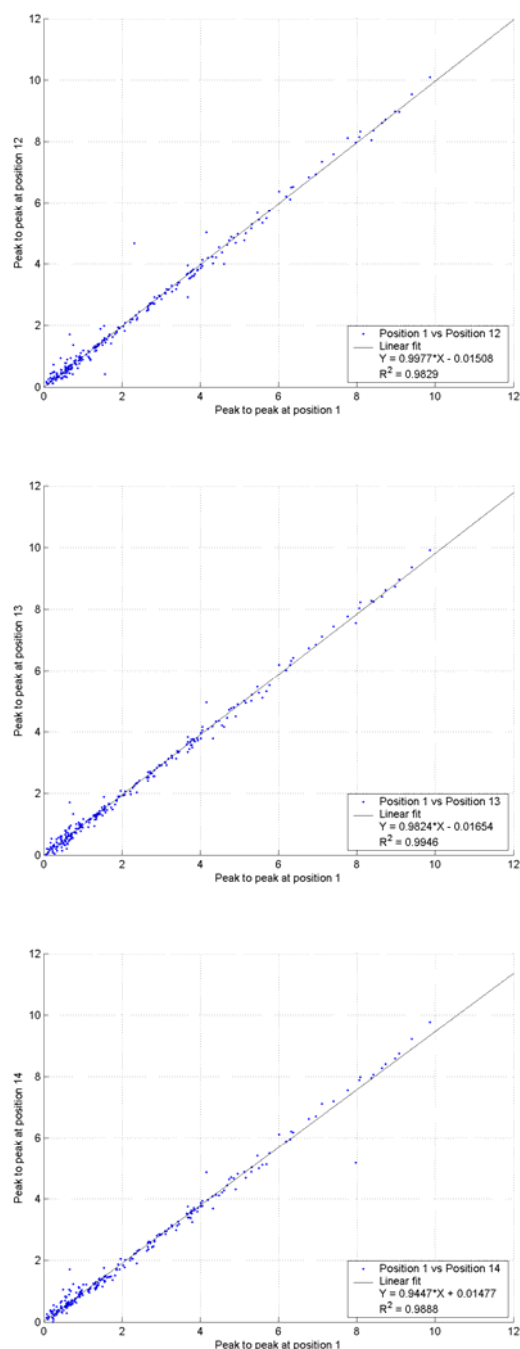


Figura 27. Confronto tra i valori picco a picco della derivata seconda

dell'assorbanza misurati verticalmente e quelli misurati con inclinazione di -10° , -20° e -30° sul campione ruotato di 90° .

Valori picco a zero della derivata seconda

Per completezza, sono state anche verificate le relazioni esistenti tra le stime picco a zero della derivata seconda alle varie posizioni di osservazione. In figura 28 sono riportati i risultati delle regressioni tra la prima osservazione verticale e le osservazioni inclinate di $+10^\circ$, $+20^\circ$ e $+30^\circ$; in figura 29 quelli relativi alle posizioni -10° , -20° e -30° rispetto alla stessa osservazione verticale.

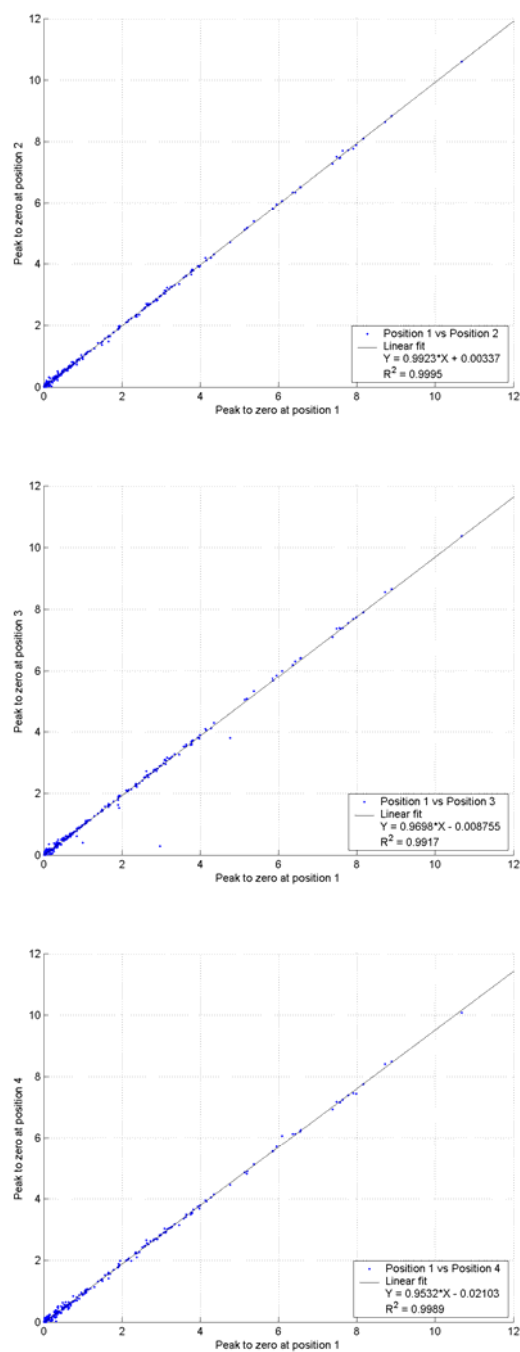


Figura 28. Confronto tra i valori picco a zero della derivata seconda dell'assorbanza misurati verticalmente e quelli misurati con inclinazione di $+10^\circ$, $+20^\circ$ e $+30^\circ$.

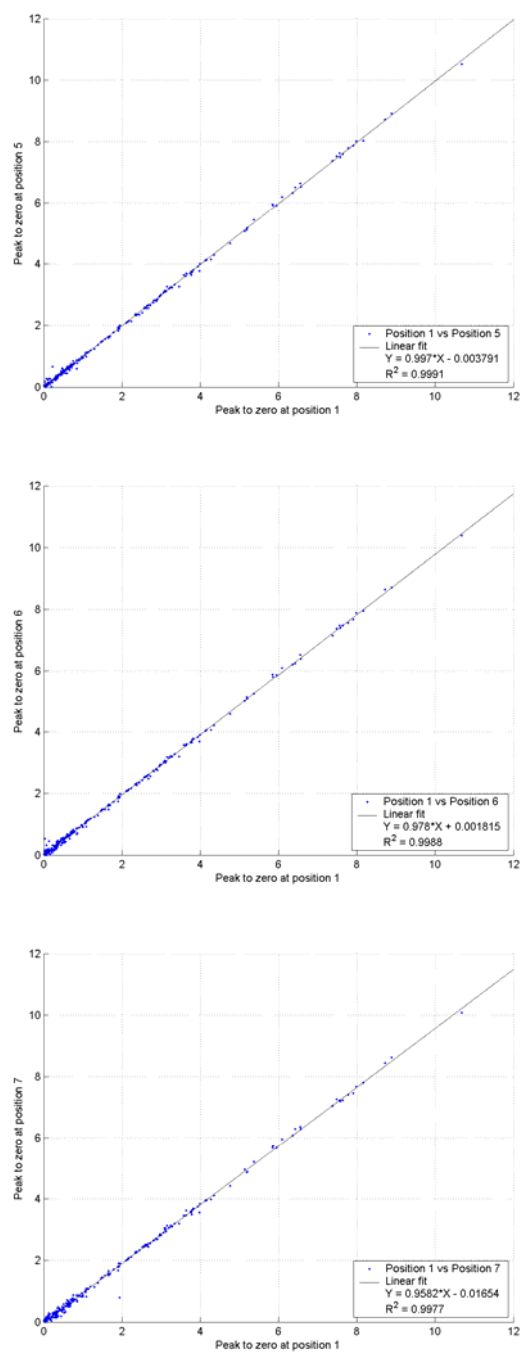


Figura 29. Confronto tra i valori picco a zero della derivata seconda dell'assorbanza misurati verticalmente e quelli misurati con inclinazione di -10° , -20° e -30° .

La figura 30 mostra il legame esistente tra la prima (posizione 1) e la seconda osservazione verticale (posizione 8); quest'ultima ottenuta dopo aver ruotato il campione di 90° .

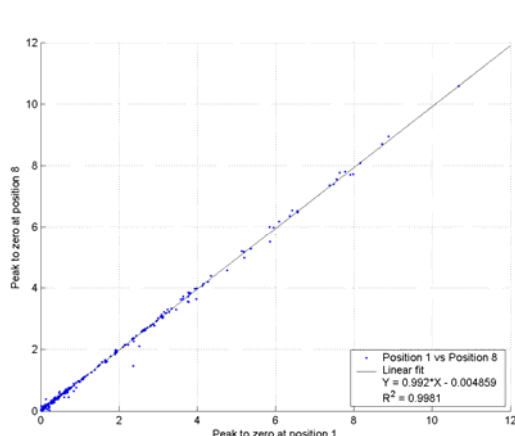


Figura 30. Confronto dei valori picco a zero della derivata seconda dell'assorbanza misurati verticalmente prima e dopo la rotazione di 90° del campione.

La figura 31 è relativa alle regressioni tra prima osservazione e le ripetizioni a $+10^\circ$, $+20^\circ$ e $+30^\circ$ sul campione ruotato; infine la figura 32 riporta le regressioni tra posizione 1 e misure a -10° , -20° e -30° sul campione ruotato. Risulta chiaro come le relazioni siano tutte molto strette (R^2 pari almeno a 0.97), con legami 1:1 ben evidenti tra le due osservazioni verticali e tra la prima osservazione e quelle inclinate di $\pm 10^\circ$. All'allontanarsi dalla verticale si registra invece una diminuzione dei

valori picco a zero della derivata seconda rispetto alla prima osservazione verticale. Tale riduzione, è solo moltiplicativa.

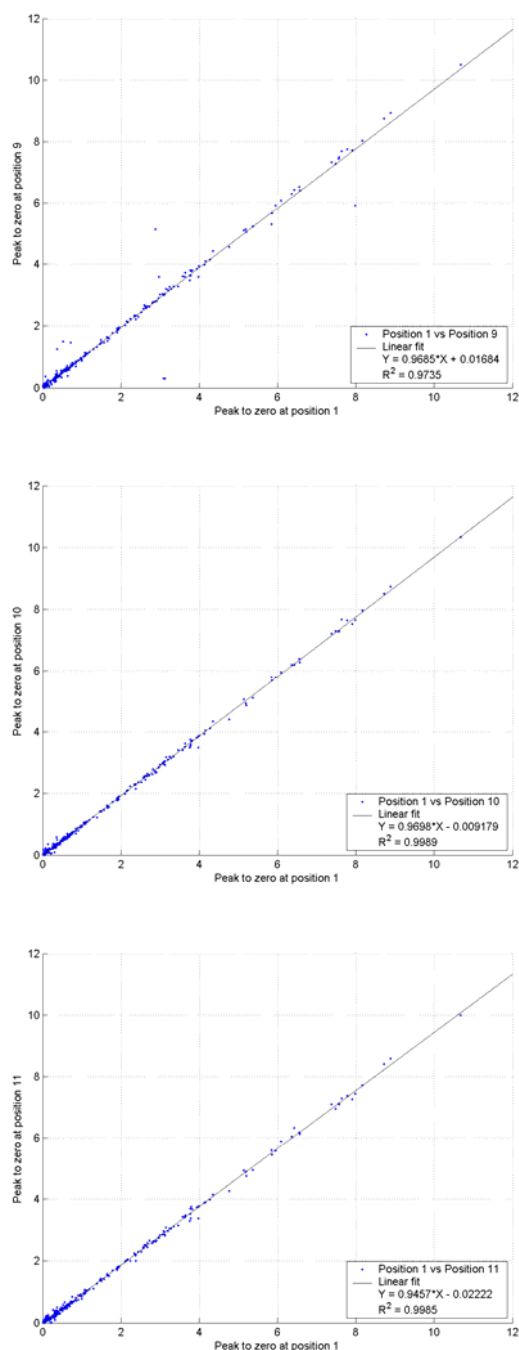


Figura 31. Confronto tra i valori picco a zero della derivata seconda dell'assorbanza misurati verticalmente e quelli misurati con inclinazione di $+10^\circ$, $+20^\circ$ e $+30^\circ$ sul campione ruotato di 90° .

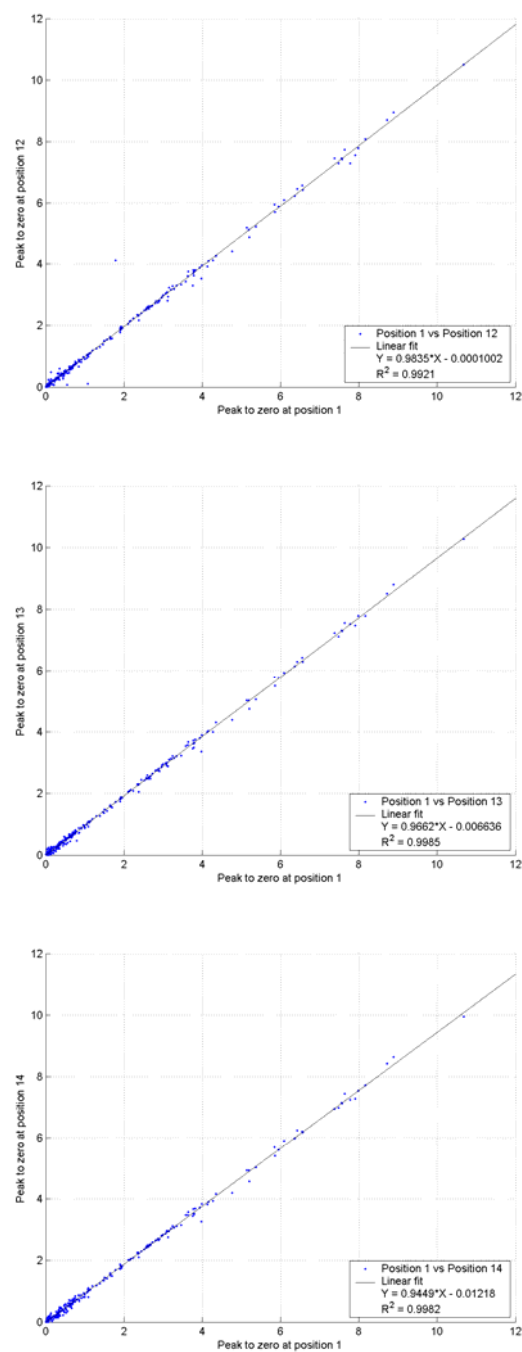


Figura 32. Confronto tra i valori picco a zero della derivata seconda dell'assorbanza misurati verticalmente e quelli misurati con inclinazione di -10° , -20° e -30° sul campione ruotato di 90° .

Posizione delle bande d'assorbimento

E' stata verificata la variabilità delle posizioni delle bande di assorbimento rispetto agli angoli di osservazione:

la figura 33 riporta le regressioni tra la prima osservazione verticale e le osservazioni inclinate di $+10^\circ$, $+20^\circ$ e $+30^\circ$;

la figura 34 quelle relative alle posizioni -10° , -20° e -30° rispetto alla stessa osservazione verticale;

la figura 35 riporta le relazioni tra le posizioni degli assorbimenti della prima osservazione e delle ripetizioni a $+10^\circ$, $+20^\circ$ e $+30^\circ$ sul campione ruotato;

la Figura 36 è invece relativa alle regressioni tra posizione 1 e le misure a -10° , -20° e -30° sul campione ruotato.

la figura 37 riporta le relazioni relative tra le due osservazioni verticali, prima e dopo la rotazione.

E' evidente come tutte le relazioni siano 1:1 con R^2 sempre maggiore di 0.999.

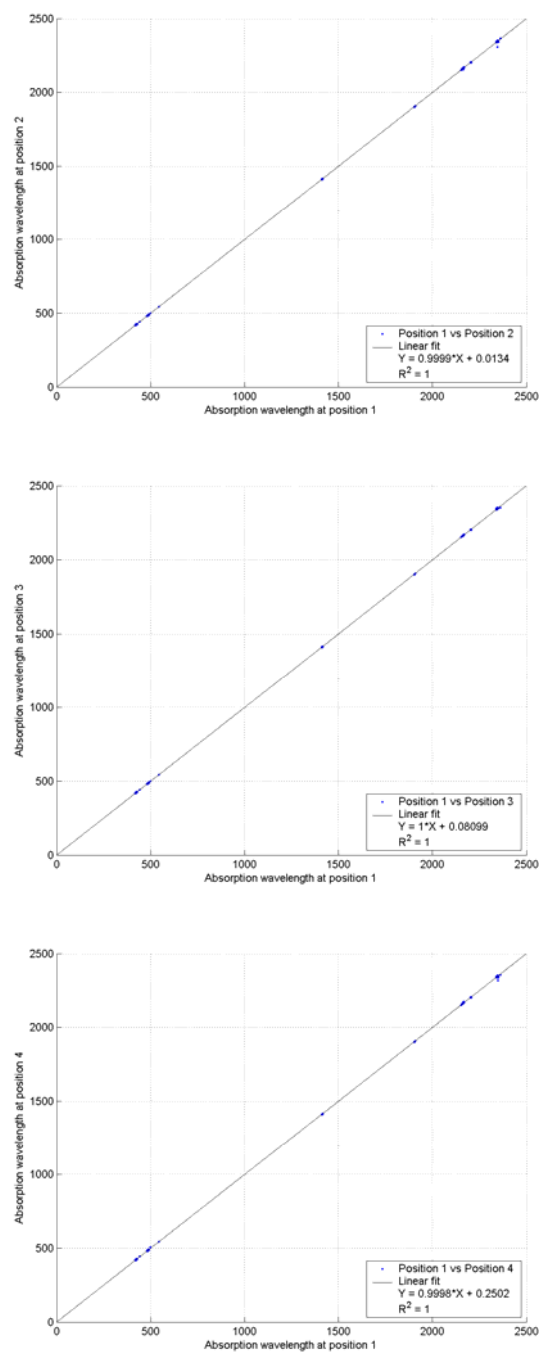


Figura 33. Confronto tra le lunghezze d'onda degli assorbimenti misurate verticalmente e quelle misurate con inclinazione di $+10^\circ$, $+20^\circ$ e $+30^\circ$.

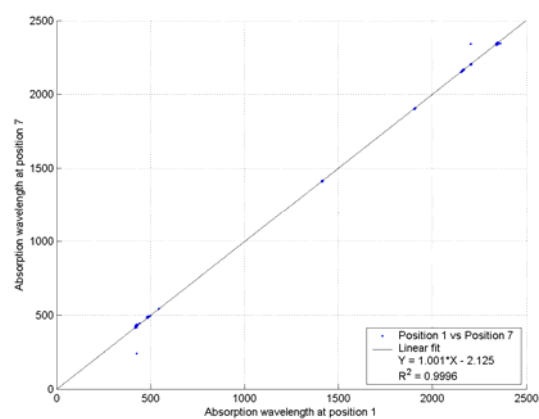
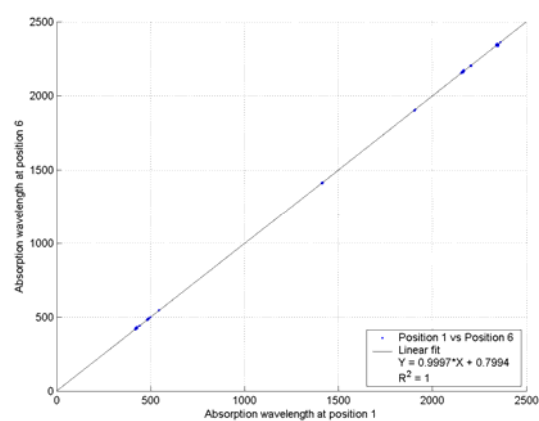
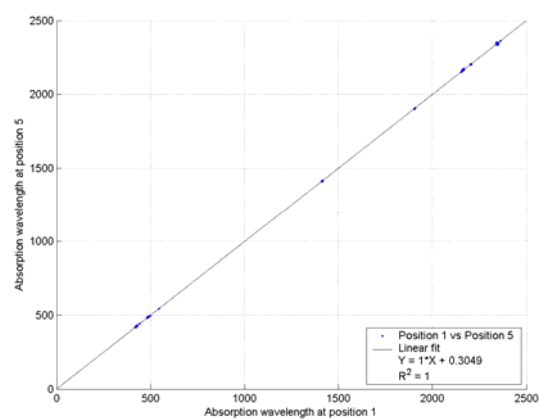


Figura 34. Confronto tra le lunghezze d'onda degli assorbimenti misurate verticalmente e quelle misurate con inclinazione di -10° , -20° e -30° .

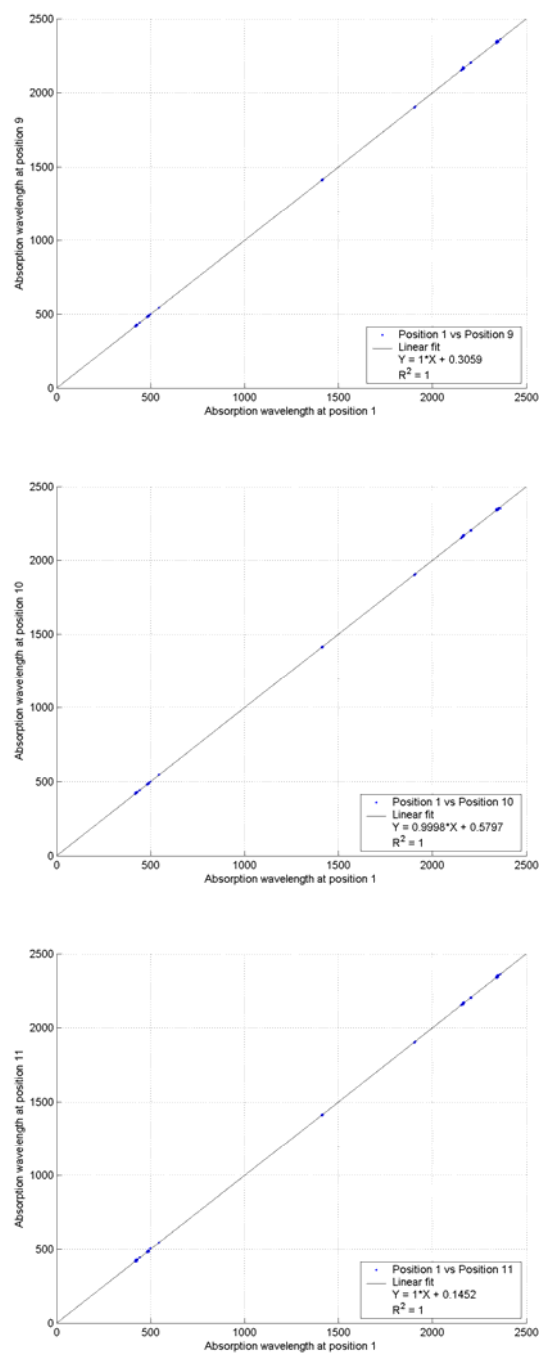


Figura 35. Confronto tra le lunghezze d'onda degli assorbimenti misurate verticalmente e quelle misurate con inclinazione di $+10^\circ$, $+20^\circ$ e $+30^\circ$ sul campione ruotato di 90° .

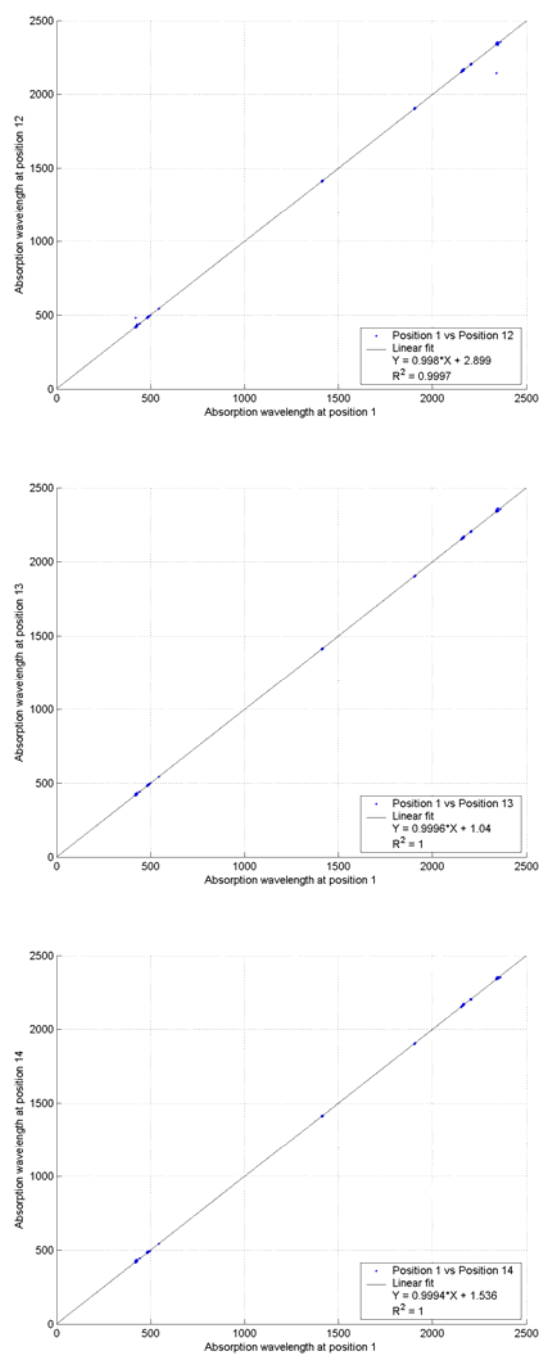


Figura 36. Confronto tra le lunghezze d'onda degli assorbimenti misurate verticalmente e quelle misurate con inclinazione di -10° , -20° e -30° sul campione ruotato di 90° .

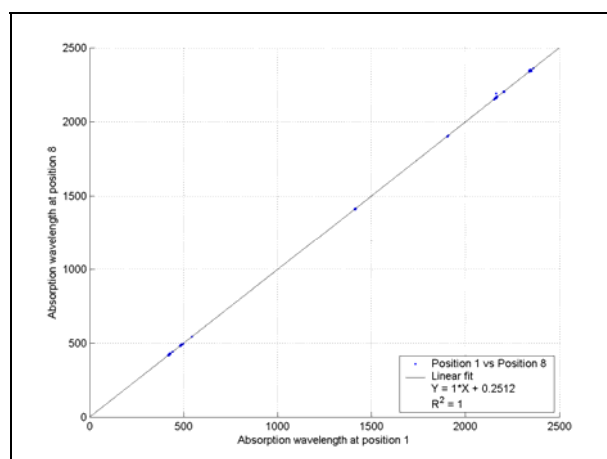


Figura 37. Confronto dei valori delle lunghezze d'onda degli assorbimenti misurate verticalmente prima e dopo la rotazione di 90° del campione.

6.1-III Discussione

I risultati delle analisi effettuate trovano una chiara lettura quando si ripensa alla fisica della riflessione della radiazione incidente da parte di una superficie opaca. Una superficie perfettamente diffusiva (lambertiana) è in grado di riflettere (diffondere) la radiazione con uguale intensità in tutte le direzioni. Nel caso opposto, la radiazione è riflessa in maniera esclusivamente speculare.

Nella realtà, nessuna delle due condizioni ideali si realizza, ed i corpi tendono generalmente a riflettere la radiazione parte in maniera diffusiva, parte in maniera speculare. Precisamente, anziché parlare di componente speculare della riflessione, si deve tener presente che la

diffusione della radiazione avviene in tutte le direzioni, ma con intensità che cresce all'avvicinarsi alla direzione di propagazione speculare.

Nel caso delle misure angolari effettuate, risulta ben evidente come l'ipotesi di lambertianità della superficie del campione viene meno non appena ci si allontana dalla verticale. Come è possibile notare nelle figure 18 e 19, fintanto che l'inclinazione dell'osservazione è mantenuta a non più di $\pm 10^\circ$ rispetto alla verticale, la variazione della riflettanza misurata è minima. Viceversa, allontanandosi dalla verticale per valori di inclinazione rispetto alla verticale di $\pm 20^\circ$, e successivamente di $\pm 30^\circ$, si nota un progressivo aumento della riflettanza totale. La direzione di riflessione speculare della radiazione proveniente dalle lampade è di $\pm 45^\circ$. Evidentemente, allontanarsi dalla verticale di almeno $\pm 20^\circ$ porta la sonda ad intercettare quella componente dell'energia che è riflessa specularmente.

Ruotando i campioni di 90° non si ottengono variazioni di rilievo nella riflettanza (figura 20). Tuttavia, le successive misure angolate confermano le considerazioni di cui sopra (figure 21 e 22), esibendo un aumento della riflettanza

totale inizialmente trascurabile ($\pm 10^\circ$), e successivamente crescente ($\pm 20^\circ$ e $\pm 30^\circ$).

L'aumento della riflettanza totale ha chiare conseguenze sulla misura del salto picco a picco e picco a zero della derivata seconda dell'assorbanza. Stante infatti la non linearità della relazione tra assorbanza e riflettanza, ci si deve aspettare che un aumento proporzionale della riflettanza spettrale, come quello appena evidenziato per le misure angolate che si avvicinano all'angolo di riflessione speculare, comporti una variazione non proporzionale delle derivate seconde dell'assorbanza.

Effettivamente, è stato notato come i valori sia del salto picco a picco che del salto picco a zero delle misure angolate siano praticamente identiche a quelli delle misure verticali quando l'angolo di osservazione sia tenuto a $\pm 10^\circ$ dalla verticale (figure 23, 24, 28 e 29 primo grafico). Aumentando l'angolo di osservazione a valori di $\pm 20^\circ$ e $\pm 30^\circ$ si riscontra invece una progressiva diminuzione dei salti delle derivate seconde (figure 23, 24, 28 e 29 secondo e terzo grafico). Risulta evidente l'effetto non lineare dell'aumento proporzionale della riflettanza a causa della riflessione speculare sui valori della derivata seconda

dell'assorbanza. Tale effetto è confermato anche dopo la rotazione del campione di suolo (figure 26, 27, 31 e 32).

Come ci si doveva aspettare, le misure angolate non hanno nessun effetto sulla posizione degli assorbimenti (figure 33, 34, 35 e 36). Tali posizioni, infatti, sono legate alle transizioni di stato dei legami molecolari, e sono pertanto assolutamente indipendenti dall'angolo di vista.

La conclusione derivante dagli esperimenti effettuati è quindi che la migliore posizione per la misura degli spettri di riflettanza e la stima delle entità degli assorbimenti legati alla presenza di specifici componenti del suolo è quella verticale. Tale posizione è quella che meglio consente di stimare la riflettanza diffusa. Il fatto che a misure angolate di $\pm 10^\circ$ non si riscontrino variazioni sostanziali né della riflettanza spettrale né dei valori del salto della derivata seconda dell'assorbanza, fa ritenere che la posizione verticale sia anche adeguatamente lontana dall'essere contaminata dalla riflessione speculare.

6-2 Analisi delle relazioni tra riflettanza spettrale e proprietà dei suoli

Le derivate seconde degli spettri di assorbanza sono state visivamente analizzate al fine di estrarre informazioni preliminari sulla mineralogia dei suoli investigati.

Per ciascun campione di suolo, le misure di riflettanza ottenute dai quattordici angoli di osservazione sono state mediate per ottenere un unico spettro medio. Lo stesso è stato fatto per le derivate seconde degli spettri di assorbanza. Le riflettanze medie degli spettri originali e i valori delle bande di assorbimento calcolati sulle medie delle derivate seconde, sono stati statisticamente relazionati ai parametri del suolo, derivanti dalle analisi chimiche, fisiche e mineralogiche di laboratorio.

L'analisi statistica è stata realizzata utilizzando il software SPSS Vers. 12.00.

6.2-I *Le proprietà chimiche dei suoli*

La tabella 1 mostra la statistica descrittiva delle proprietà chimiche e fisiche dei suoli delle due aree complessivamente considerate.

	Min	Max	Media	Dev. St	CV %
Sabbia %	3.40	79.50	31.60	15.47	48.96
Limo %	13.00	62.00	37.05	8.44	22.79
Argilla %	5.50	59.50	31.34	12.39	39.54
C org. g kg ⁻¹	0.40	26.70	9.90	4.82	48.74
CaCO ₃ g kg ⁻¹	0.00	636.00	97.39	114.66	117.74
Fe tot. %	0.81	6.91	3.20	1.31	40.96
Fe(o) %	0.02	1.30	0.22	0.21	94.81
Fe(d) %	0.30	2.70	1.01	0.47	46.74
Fe(o)/Fe(d)	0.02	0.67	0.21	0.13	59.96

Fe(o) = ferro estratto in ammonio-ossalato; Fe(d) = ferro estratto ditionito-citrato

Tabella 1. Statistica descrittiva delle proprietà chimiche e fisiche dei suoli delle due aree di studio (n. campioni = 168).

Le tabelle 2 e 3 mostrano, invece, la statistica descrittiva delle stesse proprietà suddivise per ciascuna delle due aree di studio, singolarmente considerate.

	Min	Max	Media	Dev. St	CV %
Sabbia %	3.40	79.50	26.62	18.10	67.99
Limo %	13.00	62.00	36.55	9.08	24.83
Argilla %	5.50	59.50	36.82	13.70	37.23
C org. g kg ⁻¹	0.40	26.70	9.90	5.46	55.16
CaCO ₃ g kg ⁻¹	0.00	636.00	125.47	144.13	114.87
Fe tot. %	0.81	6.91	4.03	1.50	37.27
Fe(o) %	0.02	0.56	0.15	0.10	68.82
Fe(d) %	0.31	2.32	1.02	0.44	43.45
Fe(o)/Fe(d)	0.05	0.60	0.15	0.10	63.52

Fe(o) = ferro estratto in ammonio-ossalato; Fe(d) = ferro estratto ditionito-citrato

Tabella 2. Statistica descrittiva delle proprietà chimiche e fisiche dei suoli dell'area Fortore beneventano (n. campioni = 70)

	Min	Max	Media	Dev. St	CV %
Sabbia %	11.06	68.81	35.52	11.73	33.03
Limo %	16.56	59.76	37.44	7.94	21.22
Argilla %	8.19	50.76	27.04	9.27	34.29
C org. g kg ⁻¹	1.61	24.28	9.90	4.29	43.34
CaCO ₃ g kg ⁻¹	9.86	305.36	75.31	78.73	104.55
Fe tot. %	1.01	4.11	2.55	0.59	23.10
Fe(o) %	0.02	1.30	0.27	0.25	91.38
Fe(d) %	0.30	2.70	0.99	0.49	49.52
Fe(o)/Fe(d)	0.02	0.67	0.25	0.13	50.53

Fe(o) = ferro estratto in ammonio-ossalato; Fe(d) = ferro estratto ditionito-citrato

Tabella 3. Statistica descrittiva delle proprietà chimiche e fisiche dei suoli dell'area Valle telesina (n. campioni = 98)

I suoli del Fortore beneventano presentano maggiori contenuti di argilla (36.82%) rispetto a quelli della Valle telesina (27.04%). Per contro, i suoli della Valle telesina presentano maggiori contenuti di sabbia (35.52% contro il 26.62% del Fortore). Le proporzioni relative medie di limo sono sostanzialmente comparabili tra le due aree (36.55% Fortore; 37.44% Valle telesina). La variabilità delle tre componenti tessiturali è sempre moderata (CV 20÷50%) fatta eccezione per la variabilità del contenuto di sabbia nei suoli del Fortore beneventano che è, invece, elevata (CV>50%). Il contenuto medio di C organico è identico per le due aree (9.90 g kg⁻¹), e tendenzialmente basso. La variabilità di questa proprietà del suolo è tendenzialmente elevata nei suoli del Fortore

(CV=55.16%) e tendenzialmente moderata in quelli della Valle telesina (43.34%). Il contenuto di CaCO_3 è mediamente moderato (75.31 g kg^{-1}) nei suoli della Valle telesina ed elevato (125.47 g kg^{-1}) in quelli del Fortore. Il coefficiente di variazione è in entrambi i casi molto elevato ($>100\%$). Il Fe totale è decisamente più elevato nei suoli Fortore (in media 4.03%) che in quelli della Valle telesina (in media 5.55%). In entrambi i casi il coefficiente di variazione è moderato, anche se più elevato nel caso del Fortore (33.27% contro il 23.10 della Valle telesina). Per quanto invece riguardano le forme libere del ferro, nella Valle telesina prevalgono i suoli con contenuti leggermente più elevati di Fe(o) (0.27% contro, lo 0.15% del Fortore); i contenuti di Fe(d) si equivalgono (1.02% e 0.99%). Il rapporto Fe(o)/Fe(d) è più elevato nei suoli della Valle telesina (0.25% contro 0.15% del Fortore). Ricordiamo che il rapporto Fe(o)/Fe(d) (o “indice di Fe attivo”) è una misura del grado di cristallinità degli ossidi di Fe libero ed è, in certi casi, una stima dell’antichità del suolo. Tale rapporto diminuisce all’aumentare dell’alterazione (Bidini, 1991). In base al valore dell’ “indice di Fe attivo”, i suoli del Fortore devono essere considerati a maggiore sviluppo pedogenetico rispetto a quelli della Valle telesina.

6.2-II Proprietà mineralogiche

Le tabelle 4 e 5 e le figure 38 (A,B,C,D,E) e 39 (A,B,C,D,E) mostrano le quantità dei diversi minerali presenti nei suoli delle due aree considerate.

Dal set iniziale di campioni utilizzati (168) sono stati selezionati per l'analisi mineralogica, 22 campioni per il Fortore Beneventano e 20 campioni per la Valle Telesina.

Tabella 4. Analisi semiquantitativa dei minerali argillosi presenti in campioni del Fortore Beneventano.

<i>Fortore</i>	<i>Argille . Espanse</i>	<i>Mica</i>	<i>Caolinite</i>	<i>Quarzo</i>	<i>Calcite</i>	<i>Feldespati</i>
1	++++		+++			
2	+++	++	++	+		
4	++	++	++++			
5	+++	++	++	tr.		
8	++	++	++++	tr.		
11	+++	++	++			
15	++++	++	++			
22	++	++	++			
24		+++	++			+++
25	++	tr.	++++			
28	++	++	++++			
30	+++	+++	++	tr.		
32		++	++			++
33		+++			++++	
34	++	++	++	+		
35	++	++	++	++		++
41		++	++		++++	
53	++	++	++	tr.		
54	+++	+	+	+	+	
56	+++	++	++			
61	++	++	+	+	++	
71	++	++	++		+++	

			+	<15%
		+	+	15-30%
	+	+	+	30-45%
+	+	+	+	>45%

Tabella 5. Analisi semiquantitativa dei minerali argillosi presenti in campioni del Fortore Beneventano.

<i>Valle telesina</i>	<i>Argille Espanse.</i>	<i>Mica</i>	<i>Caolinite</i>	<i>Feldespati</i>	<i>Quarzo</i>	<i>Calcite</i>
4	+++	++	++			
11	++	++	+++	++		
12	+++	++	+++			
13		+++	+++	+++	tr.	
25	+++	++	++		tr.	
36	+++	+++	++		tr.	
38		++++	++++			
41	+++	++	++		tr.	
44		++++	++++		tr.	
56		+++	+++	++		
61	++++		++++		tr.	
65	++	++	++		+	++
66	++++	++	+			
72	++	++	++	+	tr.	+
75	+++	++	++		tr.	
85		+++	+++		tr.	
86	++++		++			
90	+++	++	++			
94	++++	++	++		tr.	
97	+++	++	++			

			+	<15%
		+	+	15-30%
	+	+	+	30-45%
+	+	+	+	>45%

I risultati dell'analisi diffrattometrica ai raggi X sono riportati nella figure 38 e 39 dalle quali si evince che nei suoli delle due aree sono presenti argille espandibili, miche, caolinite, calcite, quarzo e feldspati.

La tabella 4, come le figure 38 A,B,C,D,E mostrano la presenza di argille espandibili in 18 campioni su 22 con

un quantitativo del 15-30 % in dieci campioni mentre nei restanti otto è presente in quantità variabili dal 30 ad oltre il 45 %. Mentre nella Valle Telesina le argille espandibili sono presenti in 15 campioni su 20 con un'abbondanza del 45% in otto campioni, in tre campioni sono presenti con una percentuale del 30-45% mentre nei restanti quattro campioni con un percentuali superiori al 45%, come mostrano le figure 39 A,B,C,D,E.

Le miche sono presenti in entrambe le aree con quantitativi massimi del 30% ed in soli quattro campioni della Valle Telesina in percentuali massime del 30-45% ed in 2 campioni con valori maggiori 45%.

La caolinite è presente con un abbondanza massima del 30% in entrambe le zone di studio tranne in alcuni campioni, sia del Fortore che della Valle Telesina, in cui raggiunge valori maggiori del 45%.

Il quarzo, altamente resistente ai processi di alterazione, è presente in entrambe le aree in tracce mentre i feldspati che si rinvencono in suoli scarsamente alterati, sono presenti nelle due aree di studio in quantità variabili (da meno del 15 al 35%) in pochi campioni.

La calcite è presente nel Fortore Beneventano in 5 campioni con quantità variabili dal 15% ad oltre il 45% mentre nella Valle Telesina è presente in due campioni in quantità molto basso come si evince dalla tabella 5.

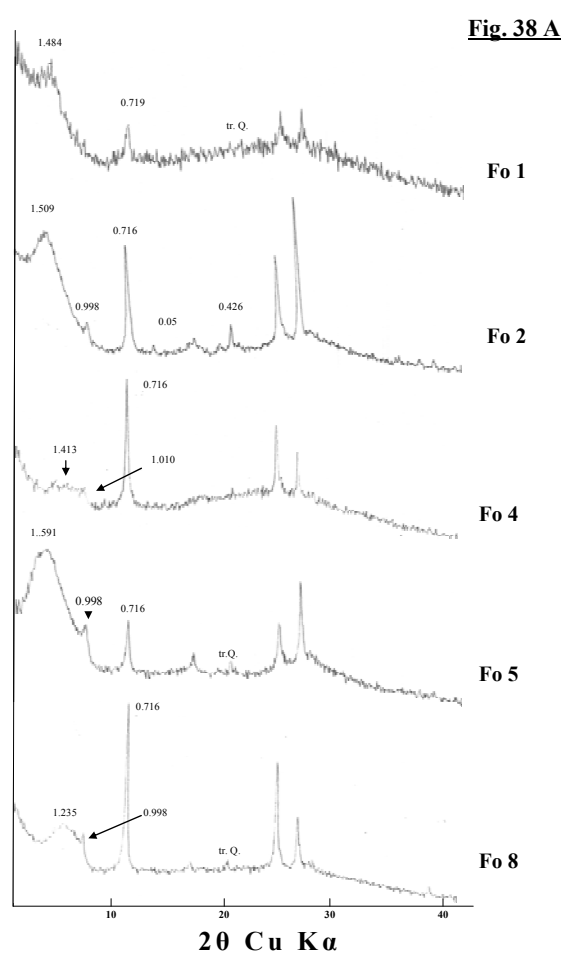


Figura 38 A. Diffrattogrammi di campioni tal quali dei suoli del Fortore Beneventano.

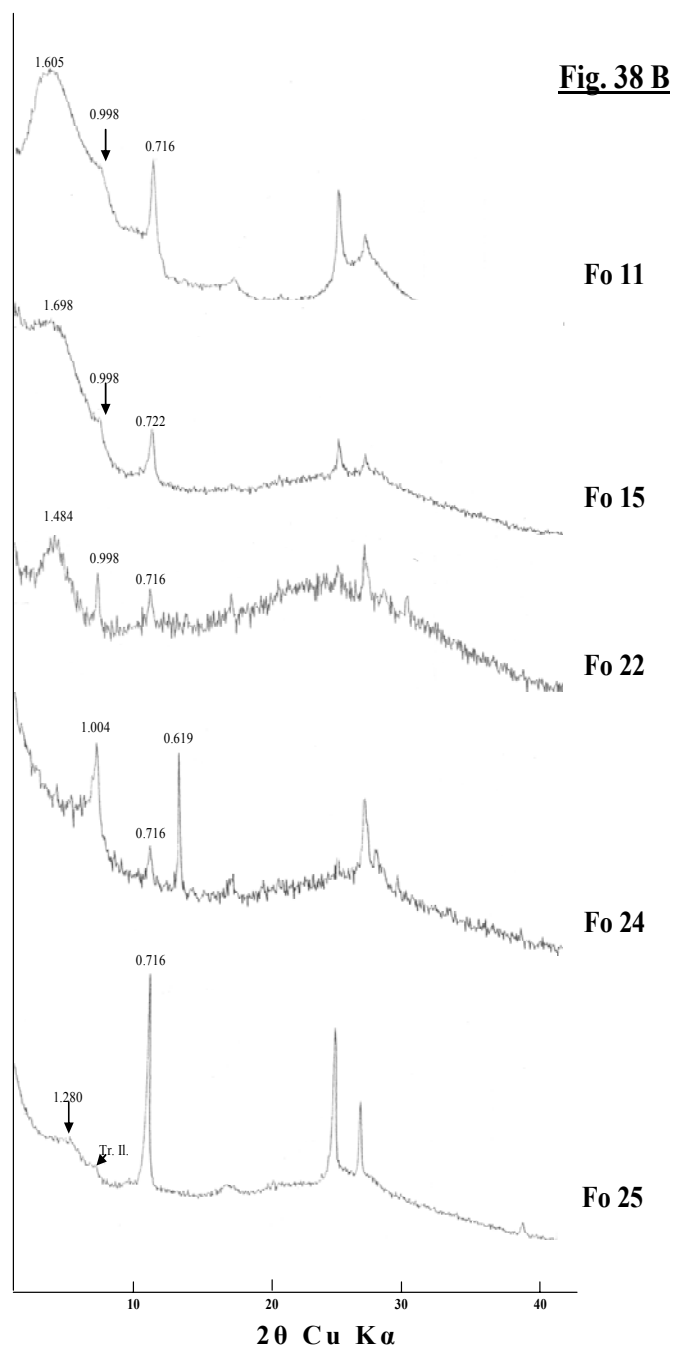
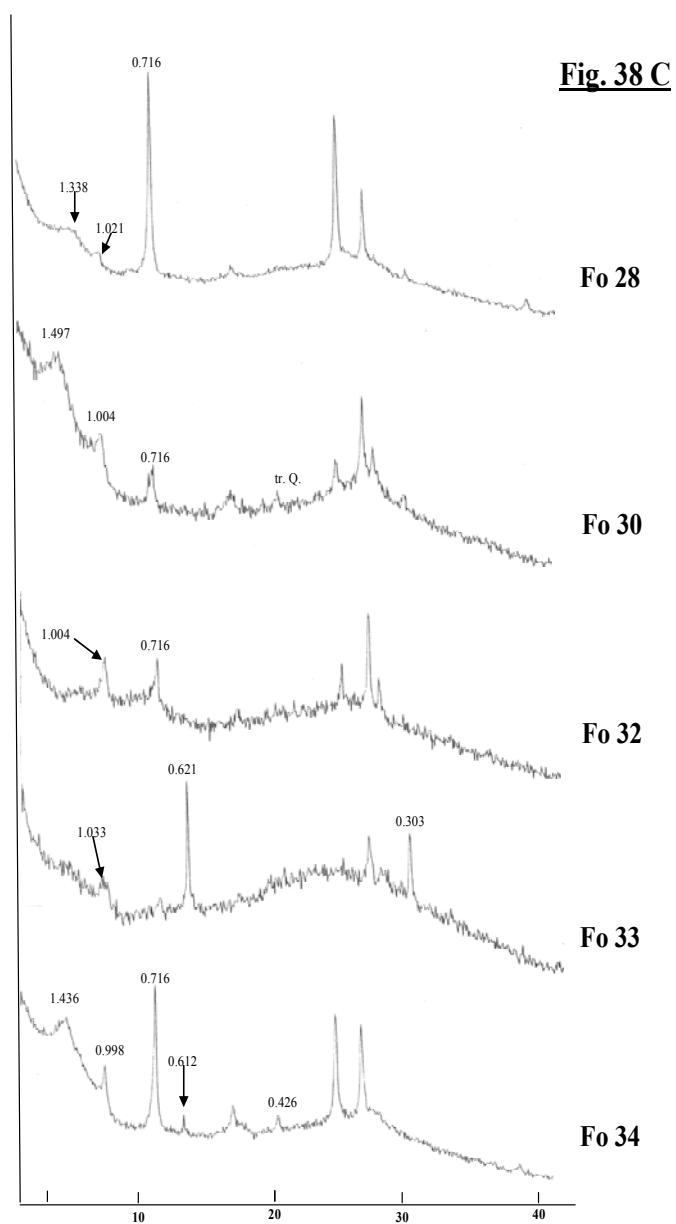


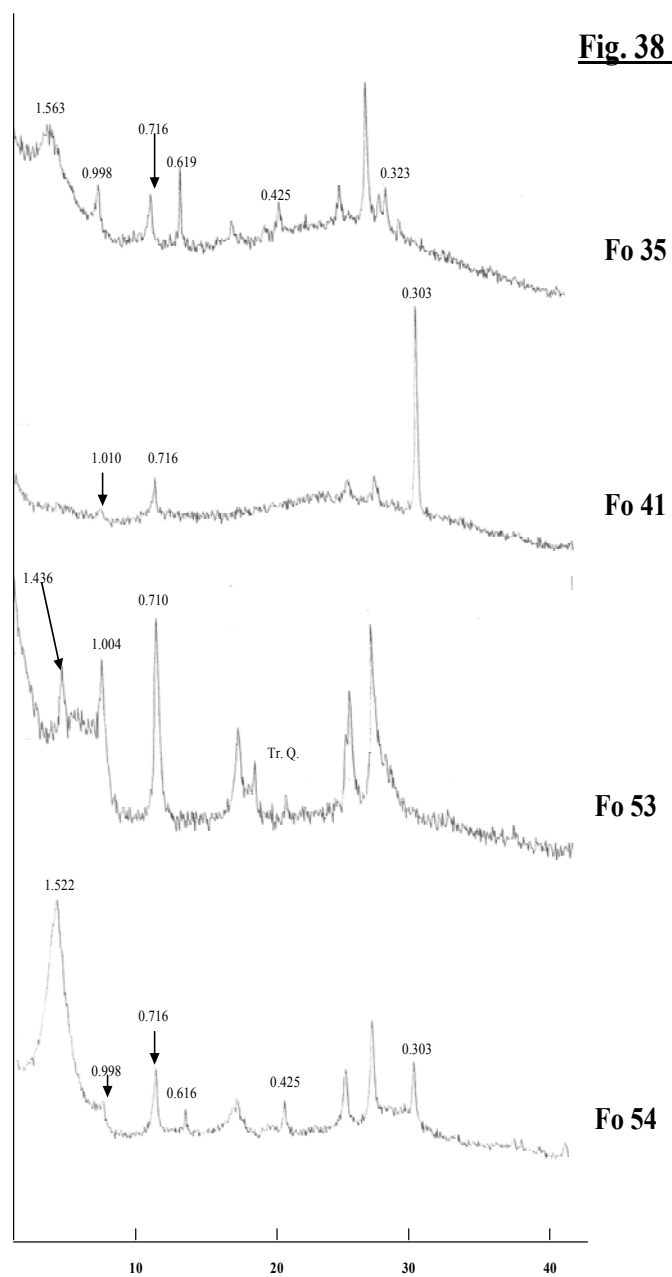
Figura 38 B. Diffrattogrammi di campioni tal quali dei suoli del Fortore Beneventano



2θ Cu Kα

Figura 38 C. Diffratogrammi di campioni tal quali dei suoli del Fortore Beneventano

Fig. 38 D



2θ Cu $K\alpha$

Figura 38 D. Diffrattogrammi di campioni tal quali dei suoli del Fortore Beneventano

Fig. 38 E

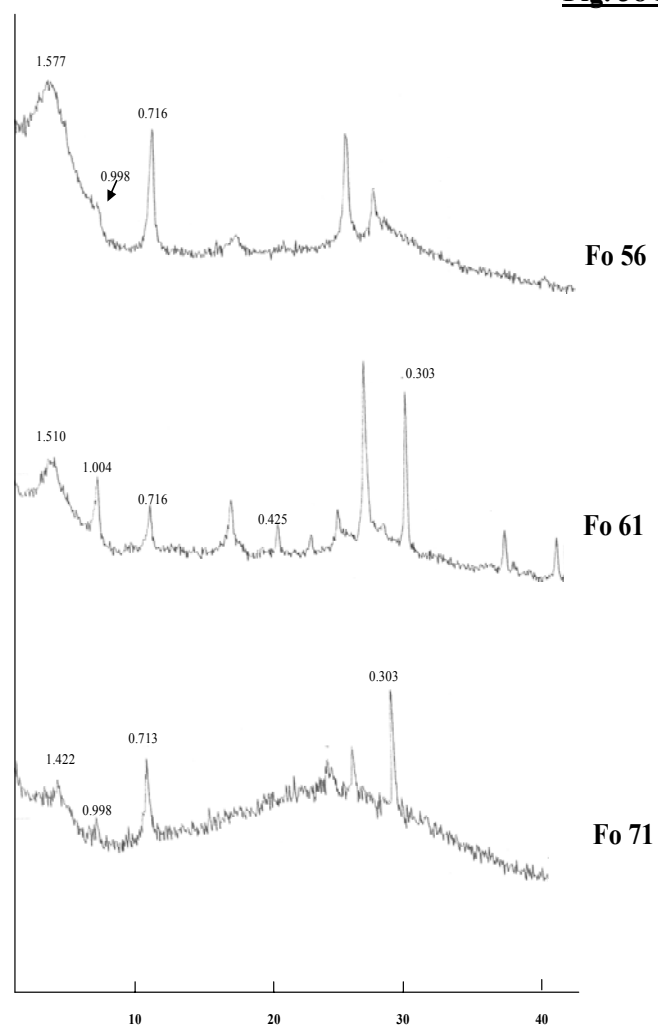


Figura 38 E. Diffrattogrammi di campioni tal quali dei suoli del Fortore Beneventano.

Fig. 39 A

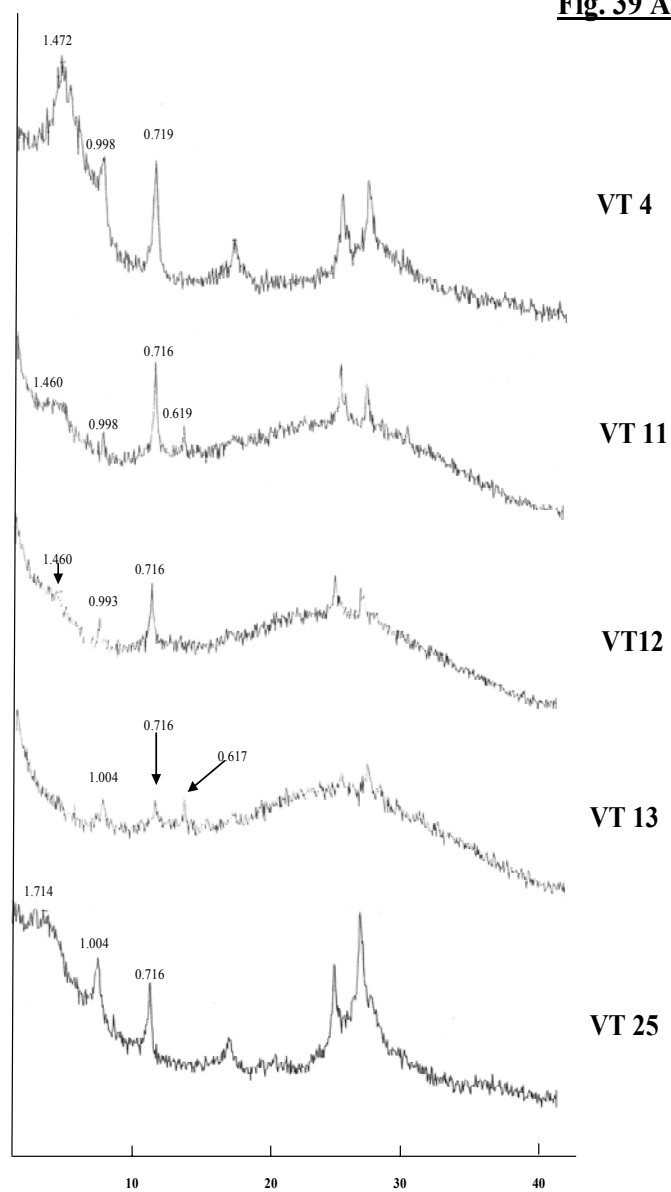
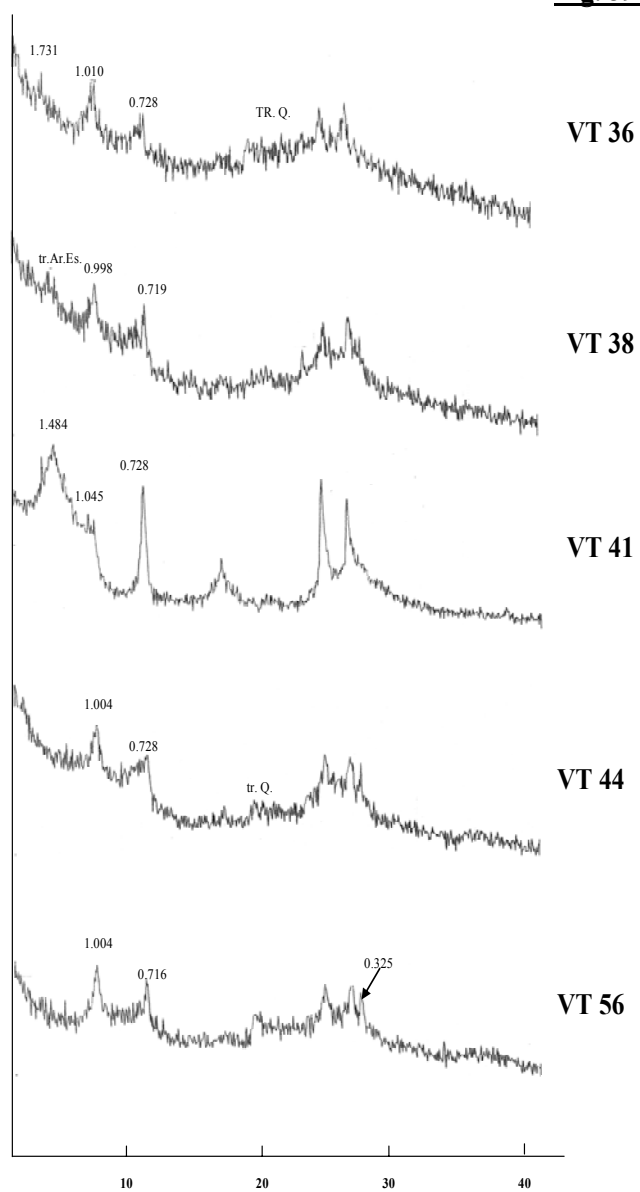


Figura 39 A. Diffrattogrammi di campioni tal quali dei suoli della Valle Telesina.

Fig. 39 B



$2\theta \text{ Cu K}\alpha$

Figura 39 B. Diffrattogrammi di campioni tal quali dei suoli della Valle Telesina.

Fig. 39 C

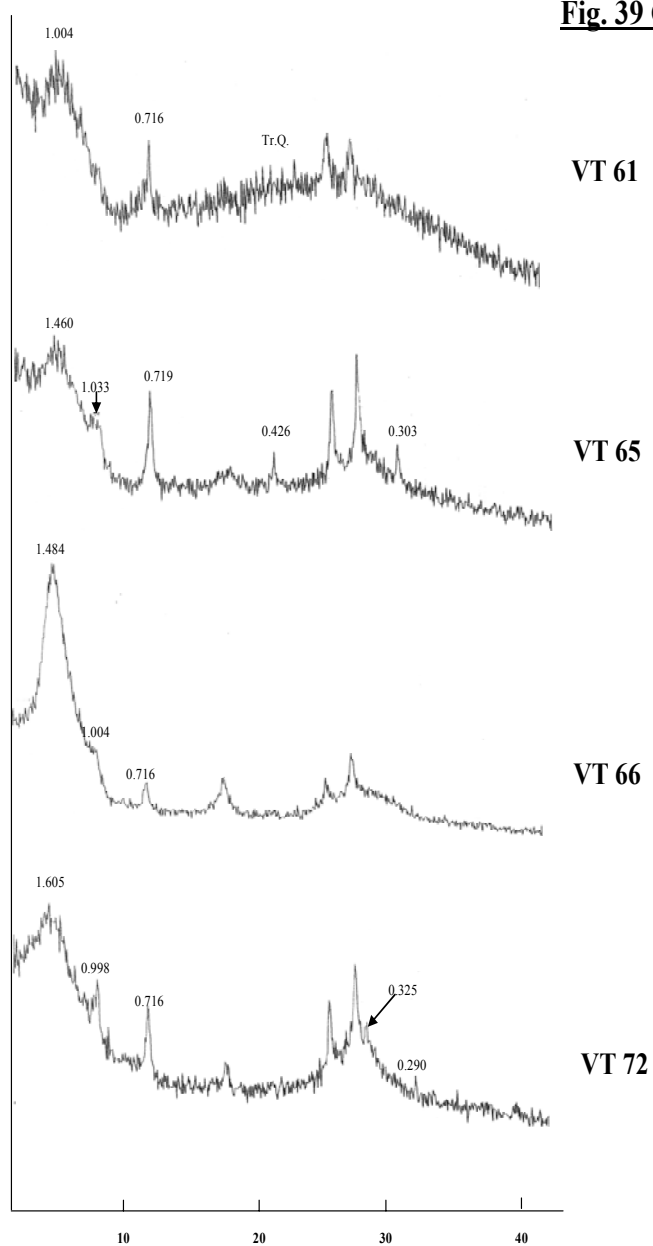


Figura 39 C. Diffrattogrammi di campioni tal quali dei suoli della Valle Telesina.

Fig. 39 D

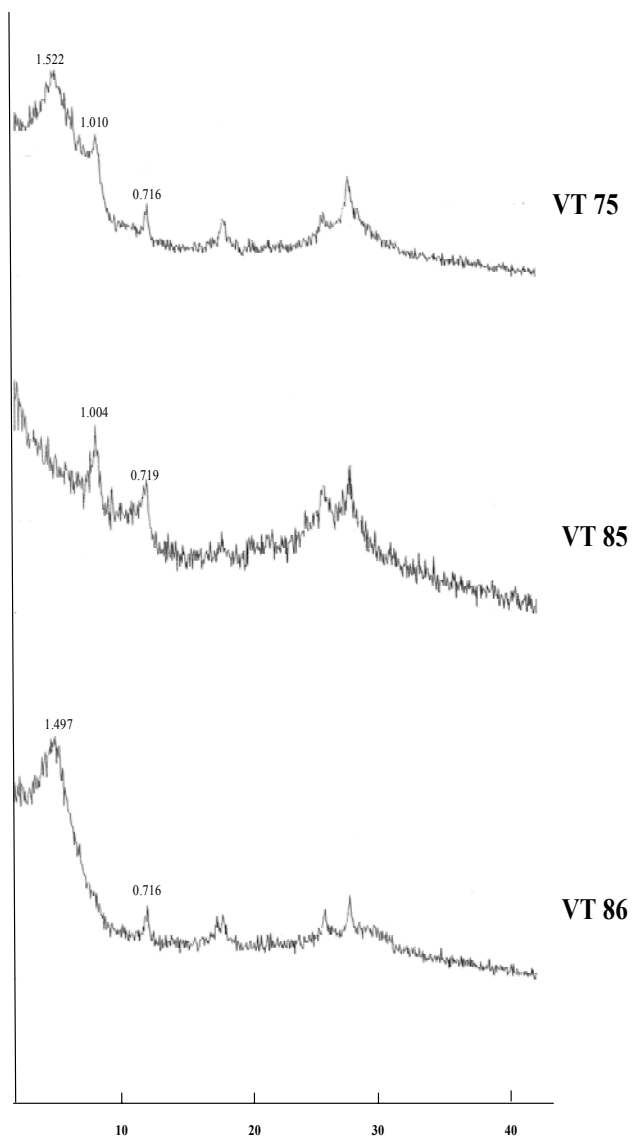
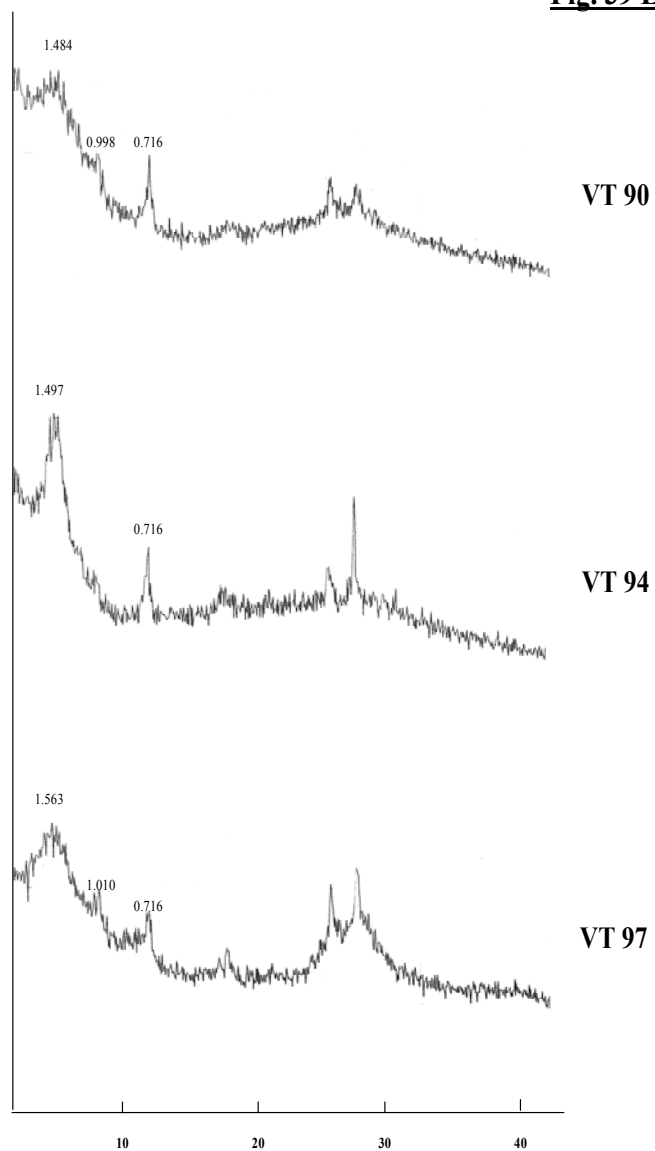


Figura 39 D. Diffrattogrammi di campioni tal quali dei suoli della Valle Telesina.

Fig. 39 E



2θ Cu Kα

Figura 39 E. Diffrattogrammi di campioni tal quali dei suoli della Valle Telesina

La corretta identificazione dei minerali argillosi e della caolinite non si basa sulle posizioni dei picchi dei

campioni tal quali, come abbiamo visto nelle figure precedenti, bensì confrontando gli spostamenti dei picchi che si verificano pre-riscaldando il campione a 300° ed a 500°C e/o trattando gli stessi con glicerolo.

Di seguito, a modi esempio, illustreremo i risultati diffrattometrici di soli quattro campioni sui 44 analizzati.

Come si può osservare dalle figure 40 A,B,C,D i quattro campioni presi in considerazione presentano argille espandibili caratterizzate da picchi più o meno slargati centrati a circa 1.2-1.6 nm e picchi a 0.716 nm che identificano la caolinite.

Solitamente il picco dei minerali argillosi dopo riscaldamento a 300 °C e/o a 500°C collassa (scompare) mentre nel nostro caso il picco resiste al collasso e ciò è indice del grado di alterazione dei minerali nel suolo all'interno dello stesso profilo pedologico (Mirabella *et al.*, 2002; Mirabella e Egli, 2003).

Infine la presenza del picco a 1.783-2.023 nm dopo trattamento col glicerolo, conferma l'esistenza delle argille espandibili

Infine la caolinite è presente con un picco intorno a 0.716 nm nel campione TQ ma scompare in seguito a riscaldamento a 550 °C.

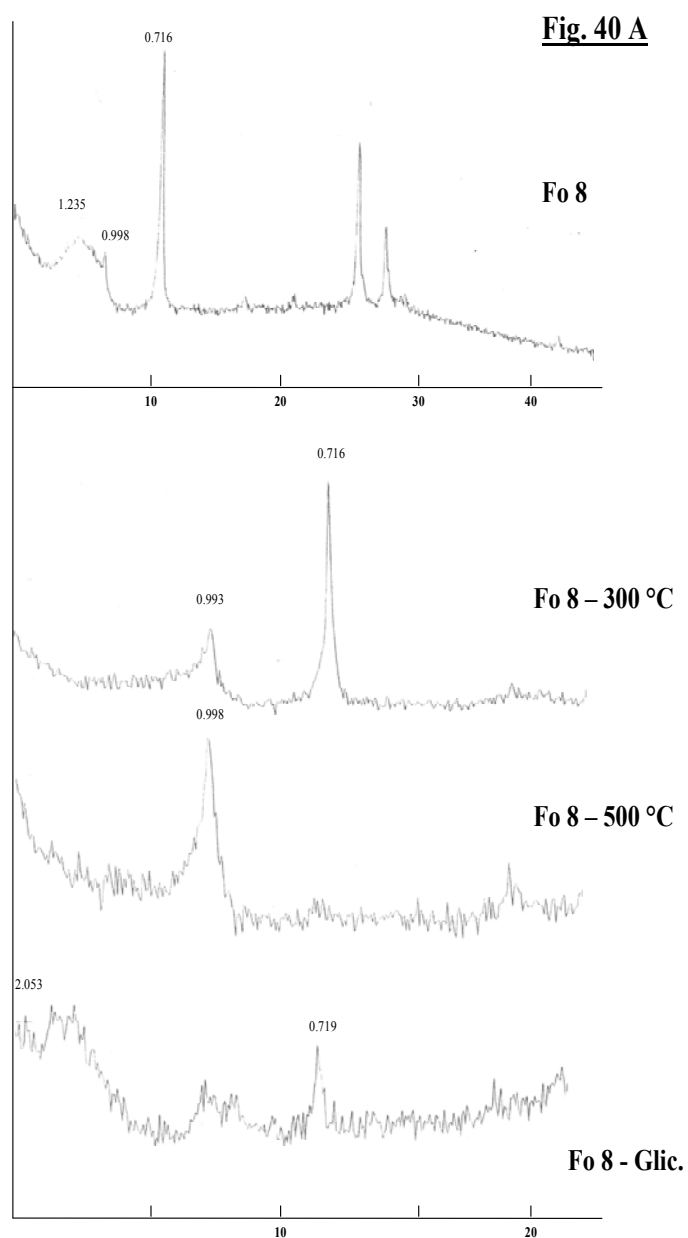


Figura 40 A. Diffrattogrammi del campione Fo 8 tal quale, dopo preriscaldamento a 300° e 500°C e dopo trattamento con glicerolo.

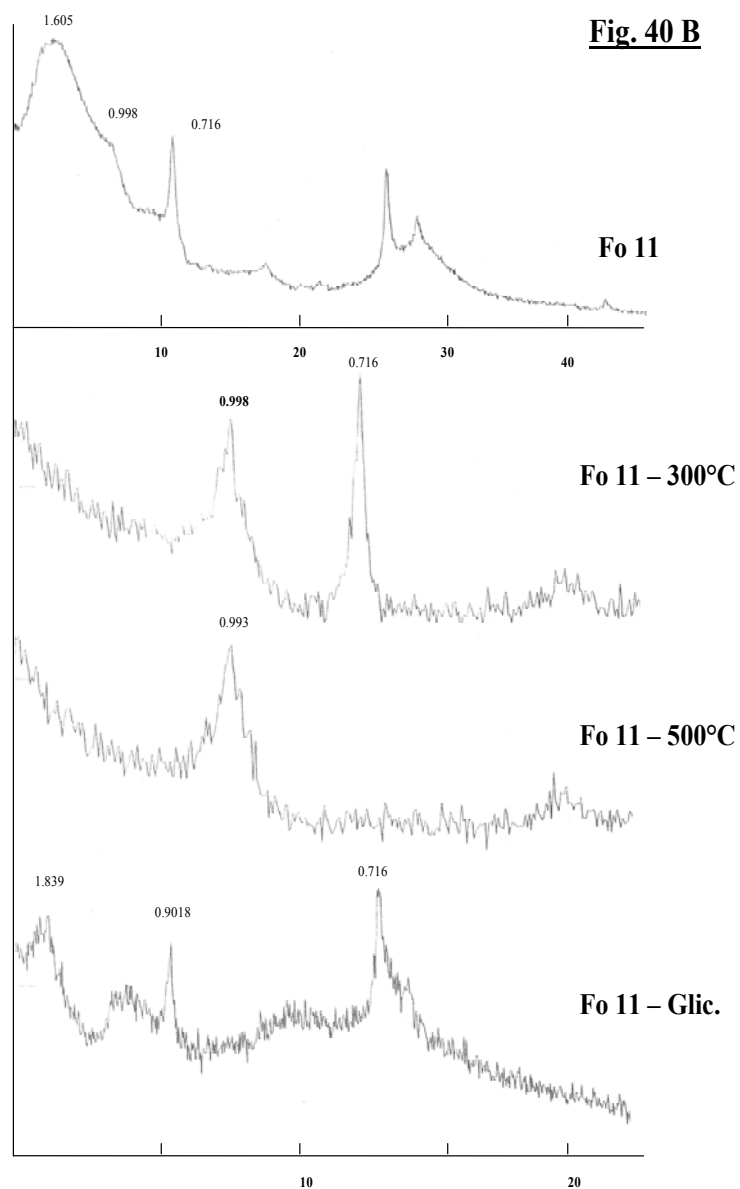


Figura 40 B. Diffrattogrammi del campione Fo 11 tal quale, dopo pre-riscaldamento a 300° e 500°C e dopo trattamento con glicerolo.

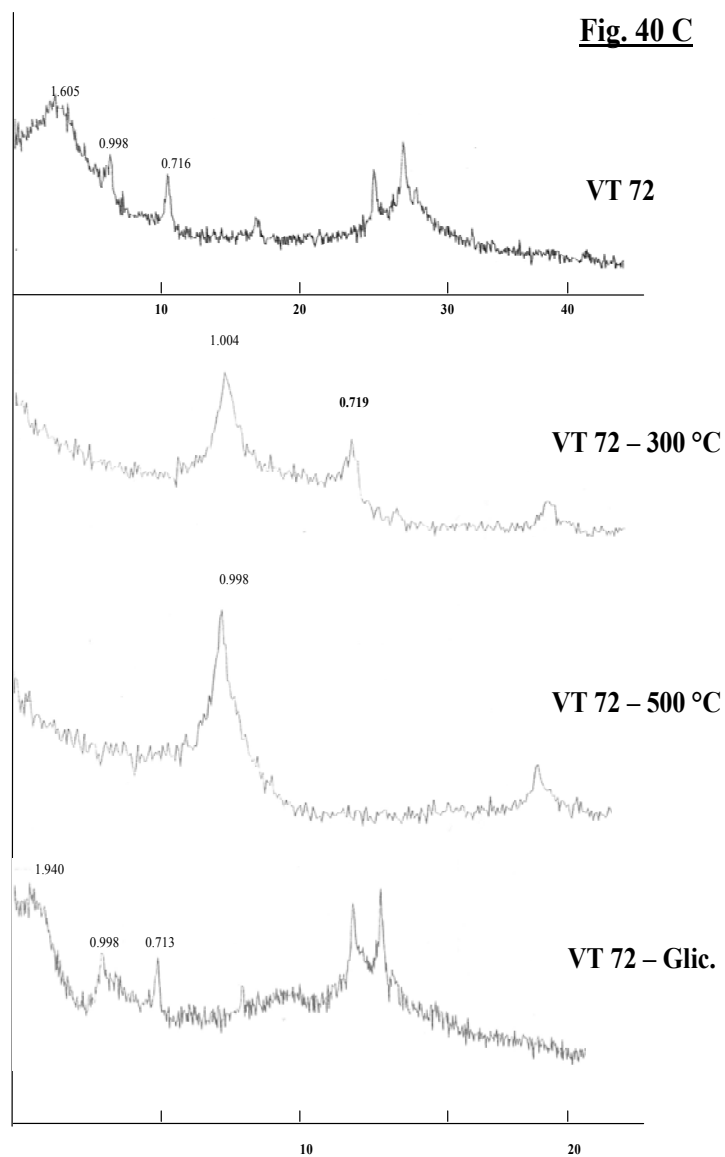
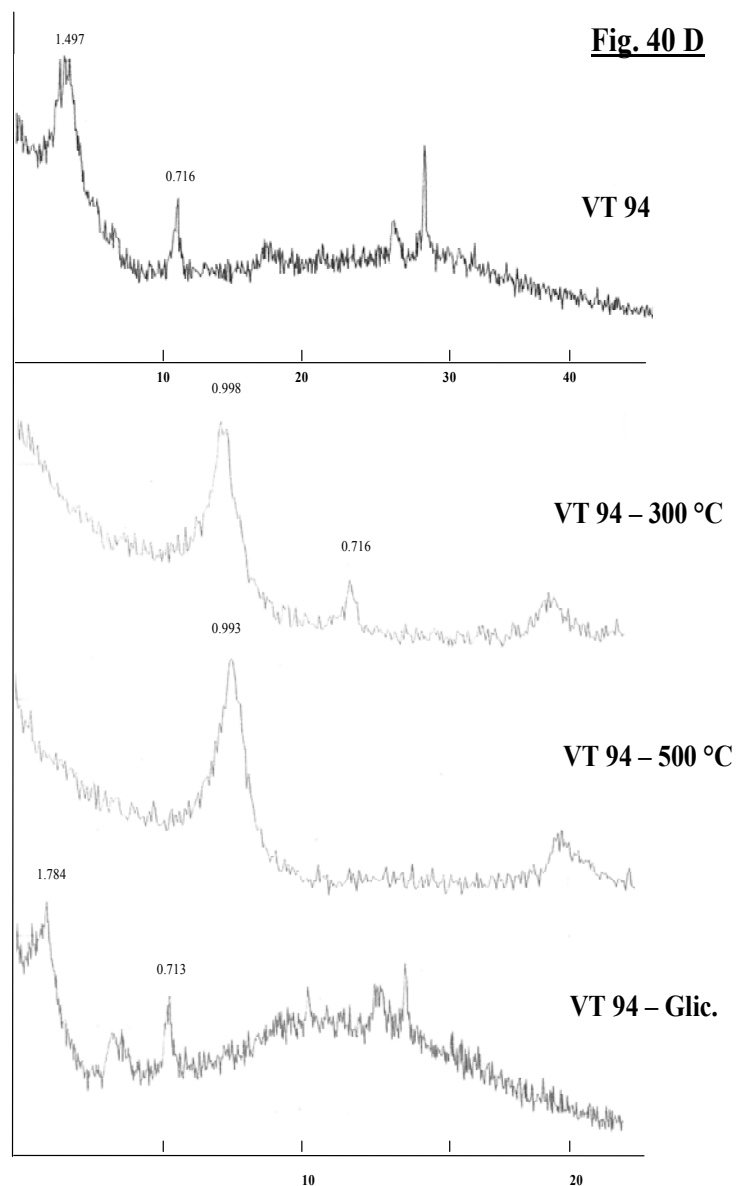


Figura 40 C. Diffrattogrammi del campione VT 72 tal quale, dopo pre-riscaldamento a 300° e 500°C e dopo trattamento con glicerolo.



2θ Cu Kα

Figura 40 D. Diffrattogrammi del campione VT 94 tal quale, dopo pre-riscaldamento a 300° e 500°C e dopo trattamento con glicerolo.

6.2-III Rifletta spettrale dei suoli

La figura 41 riporta le medie e le deviazioni standard delle curve di riflettanza spettrale dei suoli delle due aree investigate. L'analisi della predetta figura evidenzia una sostanziale similitudine tra gli spettri medi, sia nella forma generale che nei valori di *overall reflectance* (riflettanza totale). I suoli del Fortore mostrano, tuttavia, una maggiore deviazione dalla media, rispetto a quelli dalla Valle telesina.

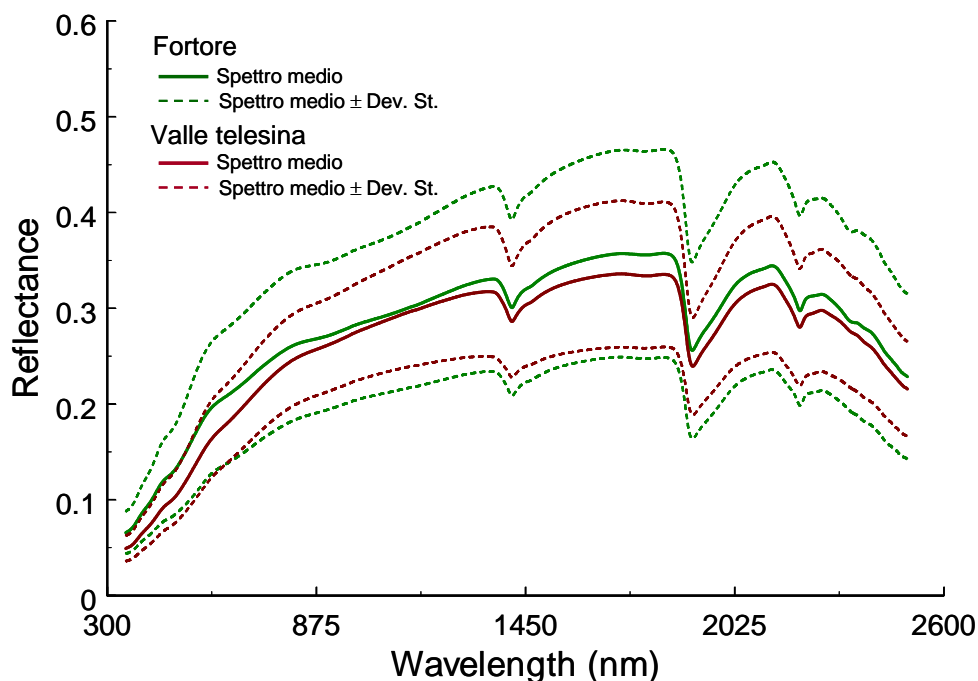


Figura 41. Spettri medi di riflettanza dei suoli delle due aree di studio Fortore e Valle telesina

Le figure 42 e 43 riportano le derivate II degli spettri di assorbanza ($=1/R^2$ della riflettanza) dei suoli delle due aree di studio. Il confronto fra le due figure evidenzia la presenza di bande di assorbimento centrate intorno agli stessi valori medi, quindi una sostanziale analogia dal punto di vista delle tipologie di minerali presenti nei suoli nelle sue aree.

Su entrambe le curve medie di derivata II, sono evidenti, nella regione visibile, due bande centrate intorno a 420 nm e 485 nm. In accordo con Sherman e Waite (1985) e con Scheinost *et al.* (1998), queste bande sono determinate da singoli processi e coppie di processi di transizione elettronica nei cristalli di due ossidi di ferro, la goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) e la ferriidrite ($\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

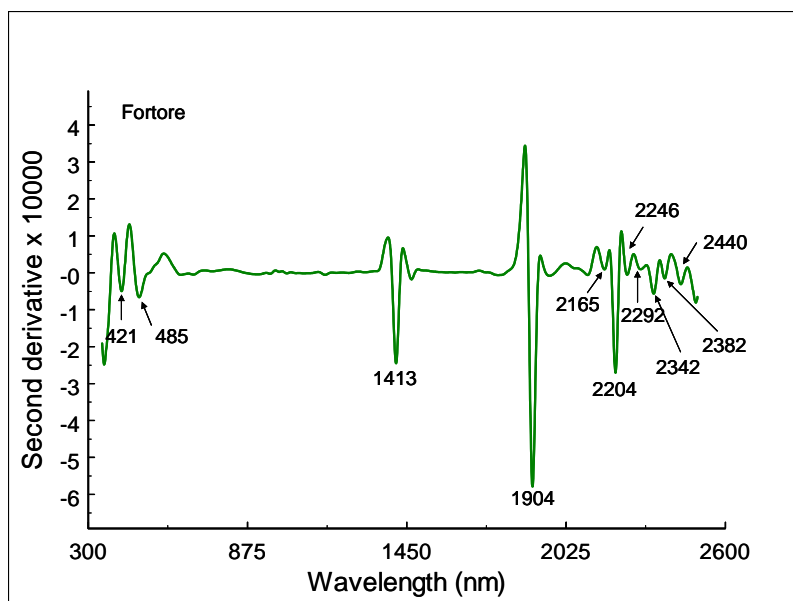


Figura 42. Medie della derivata seconda degli spettri di riflettanza dei suoli del Fortore beneventano

È noto, tuttavia, che la goethite si forma in condizioni di pedoclima poco contrastato, in ambienti ancora in parte soggetti alla influenza della sostanza organica. Essa è il risultato di un processo di cristallizzazione progressiva, che interviene man mano che la sostanza organica si biodegrada. La ferridrite, invece, riflette ambienti in cui si sono verificati processi attivi di redox e dove la ri-ossidazione del Fe^{2+} è rapida. Per esempio, il Fe^{2+} prodotto in un suolo con un regime di umidità acquico durante il periodo umido si sposta verso siti più areati con un più elevato potenziale di ossidoriduzione (Eh) ossidandosi velocemente per produrre ferridrite.

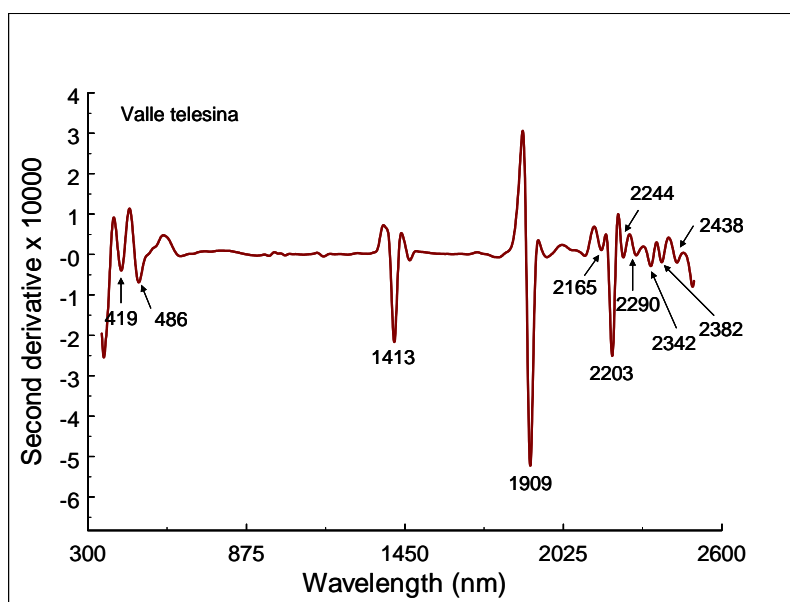


Figura 43. Medie della derivata seconda degli spettri di riflettanza dei suoli della Valle telesina

Un altro ambiente tipico dove la cristallizzazione della goethite è soppressa da materiali unici e dove, invece, si forma ferridrite è l'orizzonte B degli Spodosuoli (Schwertmann and Taylor, 1977). Considerate le condizioni pedo-ambientali della Valle telesina e del Fortore beneventano, dominate da regimi di umidità di tipo xerico, dove alternanze di basso ed elevato Eh si possono riscontrare solo in pochi casi, nelle zone più depresse e a carico di orizzonti più profondi, le bande di assorbimento centrate intorno ai valori medi di 420 e 485 nm possono essere realisticamente associate alla presenza di goethite.

Molto poco evidente è la presenza sugli spettri medi del Fortore (soprattutto) (figura 44) e della Valle telesina di una banda centrata intorno a 530 nm, attribuibile a coppie di processi di transizione elettronica nei cristalli di ematite (Fe_2O_3) (Leone, 2000).

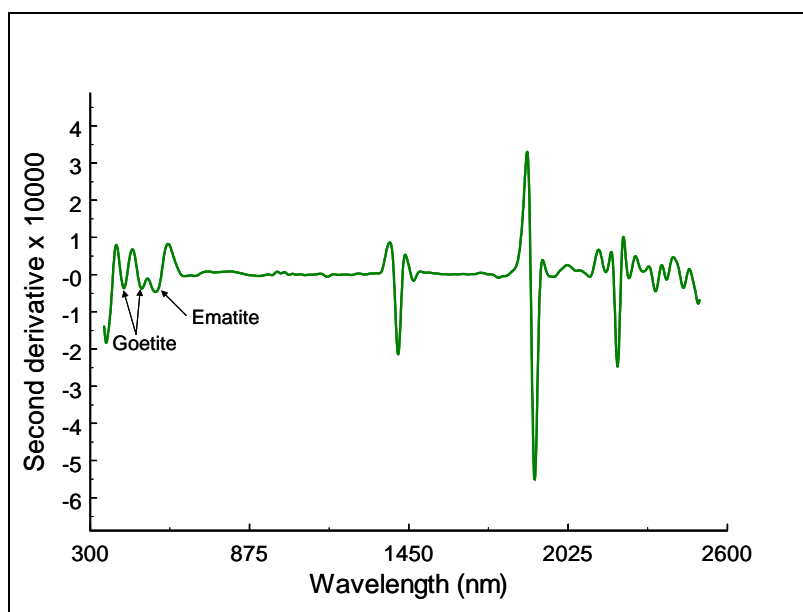


Figura 44. Media delle derivate seconde degli spettri di riflettanza dei suoli ematitici dell'area Fortore. È evidente una banda centrata intorno a 530 nm, insieme alle due bande della goethite, centrate intorno a 420 e 485 nm.

La scarsa evidenza di questa banda è legata, oltre che alla sua ridotta profondità, anche al fatto che essa è presente solo su un numero ridotto di spettri.

Nella regione spettrale dell'infrarosso vicino, tra 700 e 1300 nm non ricade alcuna banda di assorbimento rilevante. Un numero significativo di bande è, invece, rilevabile nella regione delle onde corte infrarosse, tra 1300 e 2500 nm. In particolare, sono evidenti una forte banda di assorbimento centrata intorno a 1905 nm, e due bande meno profonde, ma comunque importanti, centrate intorno a 1413 e 2202 nm.

Come discusso nella prima parte della presente tesi, tutte e tre le predette bande sono determinate da processi di transizione vibrazionale che interessano le strutture cristalline di diversi minerali argillosi e/o l'acqua in esse inglobate. La presenza della banda intorno a 1900 nm è sicuramente associabile a processi di *bending* nella molecola di acqua inglobata nei minerali argillosi di tipo 2:1 (montmorillonite) (figura 45).

La presenza delle bande a 1415 e 2208 è invece associabile a modi fondamentali O-H *stretching* e a combinazioni di toni O-H *stretching* e Al-OH *bending* che si verificano sia nelle strutture cristalline dei minerali espandibili tipo 2:1, sia in quelle di minerali non espandibili di tipo 1:1 (caolinite). La presenza di caolinite nella maggior parte dei suoli esaminati è, fra l'altro, confermata dalla presenza di una piccola banda a 2163 nm, dovuta ad un processo vibrazionale di tipo *bending* nel legame Al-OH. La banda centrata intorno a 2163 nm, insieme alla banda principale della caolinite centrata intorno a 2208 nm costituisce, quella che viene definita una *doublet* (figura 45).

Oltre i 2208 nm è evidente una serie di bande poco profonde, di non sempre facile interpretazione. Una prima

banda centrata intorno a 2242 è sicuramente attribuibile alla caolinite, una seconda banda centrata intorno a 2290 nm è probabilmente attribuibile allo stesso minerale argilloso. Segue, poi, una banda intorno a 2342. Tale banda è, di fatto, situata in posizione intermedia tra la banda tipica dei carbonati (2330 nm) e quella tipica dell'illite (2350). Evidentemente, la posizione, oltre che la profondità di questa banda, dipende dalla presenza e dall'abbondanza dei predetti minerali.

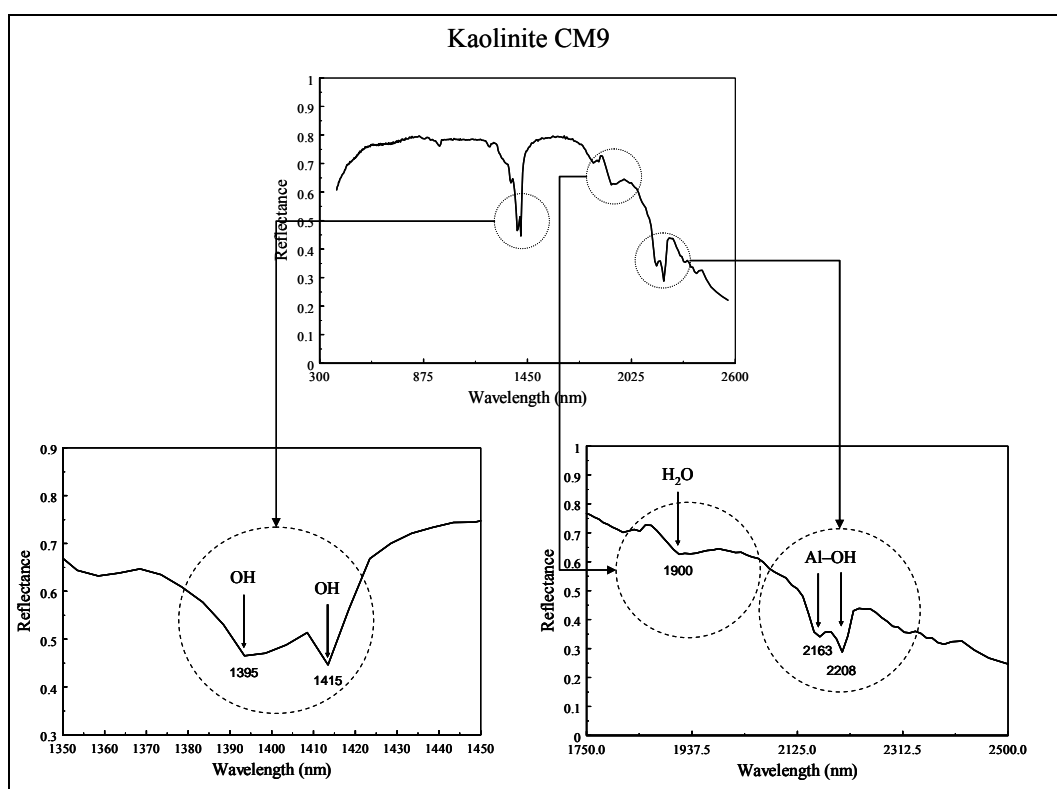


Figura 45. Spettro della caolinite nel dominio 350-2500 nm (in alto), con ingrandimenti nei domini spettrali 1350-1450 nm (in basso a sinistra) e 1750-2500 nm (in basso a destra) (Gent. concessione Dr. A.P. Leone).

Infine, sono presenti altre due piccole bande, la prima centrata intorno a 2382 attribuibile, anch'essa, alla caolinite, la seconda centrata intorno a 2444 nm, attribuibile, invece, alla montmorillonite e/o all'illite (Clark et al., 1990).

Relazioni tra bande originali e proprietà dei suoli

Ciascuna delle curve di riflettanza dei suoli analizzati è costituita dalla sequenza di un numero elevatissimo di bande (specificamente 2500 bande) nell'intervallo spettrale 350-2500 nm. Inoltre, i valori di riflettanza delle singole bande sono altamente intercorrelati (Leone e Sommer, 2000). Pertanto, per facilitare l'analisi delle relazioni tra bande originali e proprietà dei suoli può tornare vantaggioso:

a) selezionare un numero minimo di bande, ad intervalli regolari, rappresentativi della forma e delle curvature degli spettri interi (Leone e Sommer, 2000). La validità della selezione può essere poi valutata utilizzando un numero adeguato di spettri test, “fittando” delle curva alle bande selezionate e verificando, poi, la corrispondenza tra la curve “fittate” e gli spettri test originali (Galvao e

Vitorello, 1995). Nel nostro caso, utilizzando tale approccio, sono state selezionate 23 bande sugli spettri originali, con un intervallo di campionamento di 100 nm, a partire dalla lunghezza d'onda 400 nm. L'efficacia del campionamento è evidente nell'esempio riportato nella figura 46;

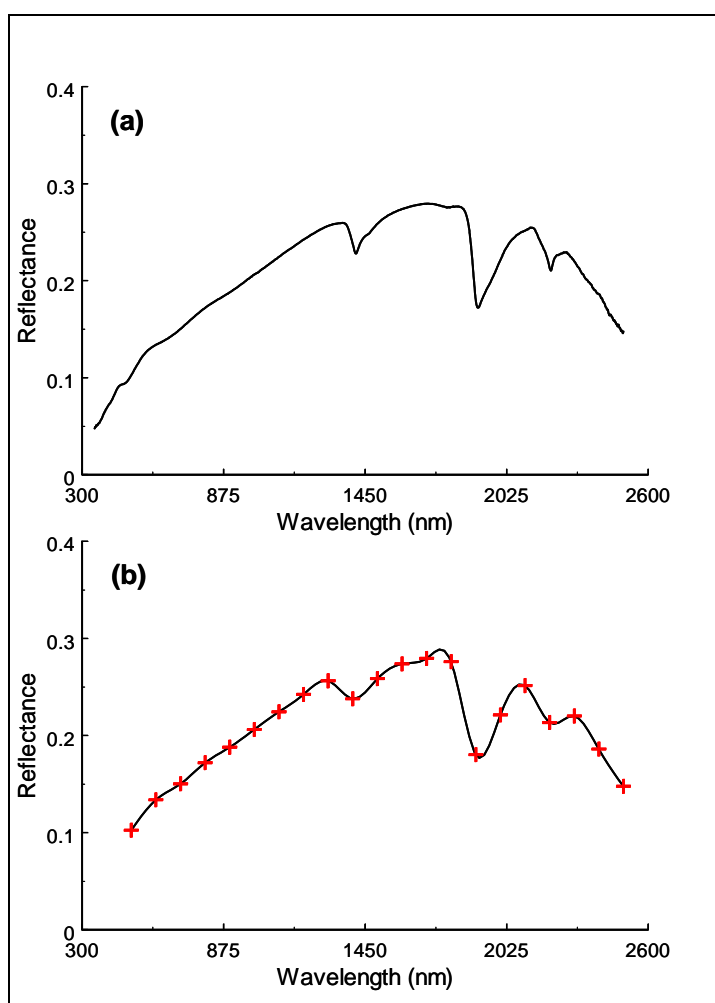


Figura 46. Confronto tra uno spettro originale (a) e lo stesso spettro ottenuto “fittando” una curva alle 23 bande ricampionate ad intervalli di 100 nm (b).

b) ridurre, ulteriormente, la dimensionalità spettrale applicando alle bande selezionate l'analisi fattoriale. Utilizzando tale analisi, le 23 bande originali sono state ridotte a soli due "fattori", esprimenti, insieme, la quasi totalità (96.54%) della variabilità spettrale del data-set originale. Plottando i pesi (loadings) dei due fattori in relazione alle lunghezze d'onda delle bande originali (figura 47) (Leone e Sommer, 2000), è stato possibile interpretare il primo fattore come espressione della riflettanza totale nella regione spettrale compresa tra l'infrarosso vicino (700÷1300 nm) e le onde corte infrarosse (tra 1300÷2500 nm) e il secondo fattore come espressione delle riflettanza totale nel visibile (350÷700 nm).

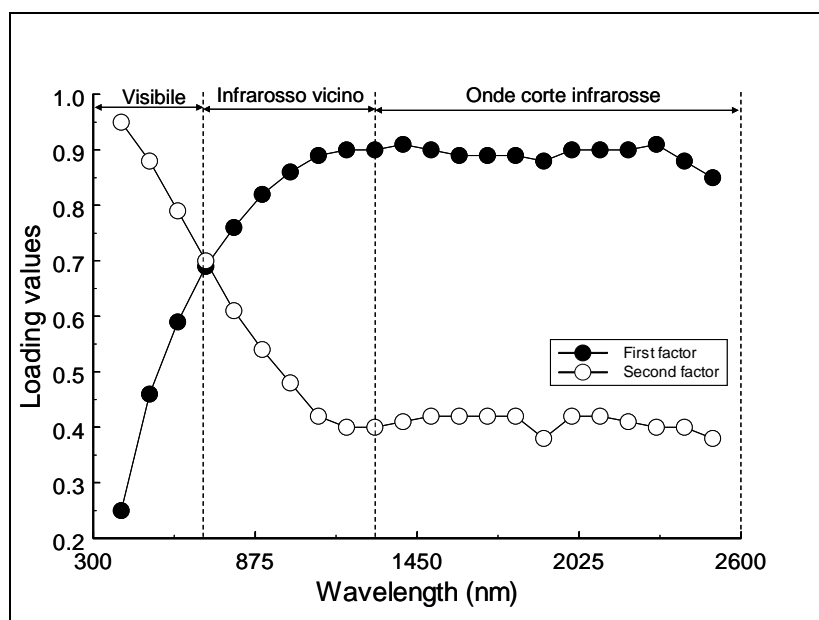


Figura 47. Autovettori (*eigenvectors*) relativi al primo e al secondo fattore derivati dall'applicazione dell'analisi fattoriale alle 23 bande originali ricampionate sugli spettri originali.

Di seguito discuteremo le relazioni più importanti trovate tra i primi due “fattori spettrali” e le proprietà del suolo.

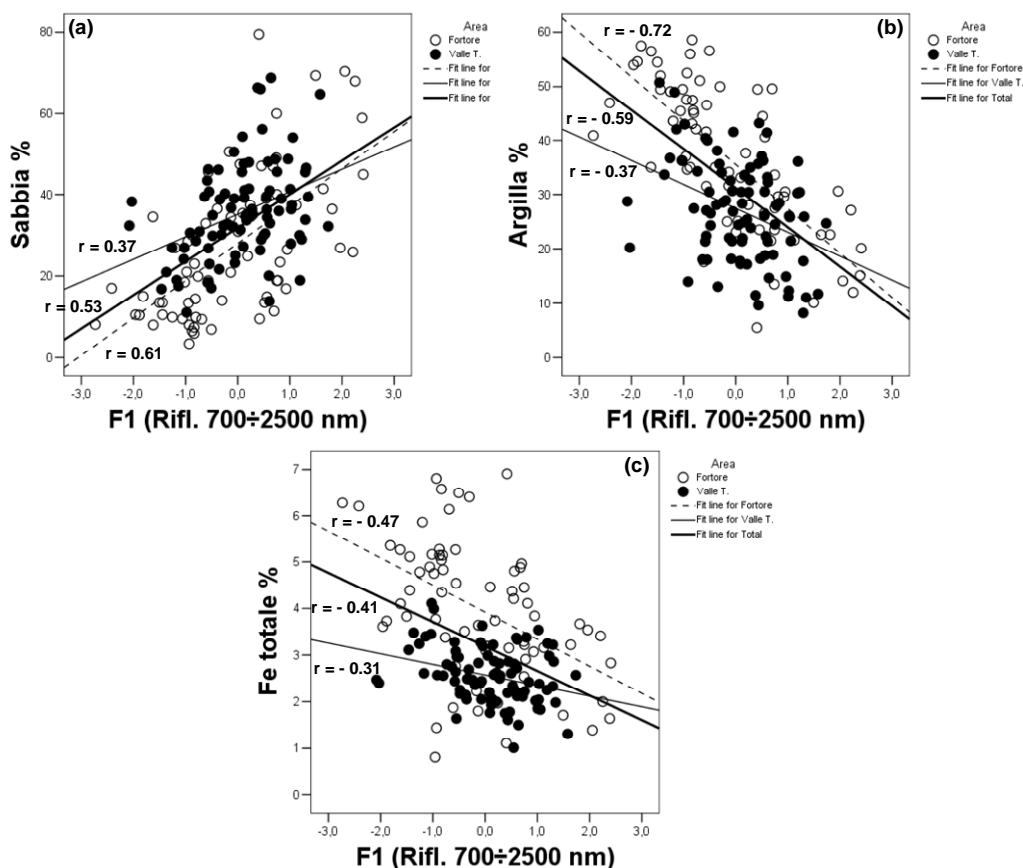


Figura 48. Relazione tra primo fattore spettrale (F1), contenuto di sabbia (a), di argilla (b) e di Fe totale (c).

La riflettanza totale nella regione 700÷2500 nm, espressa dal primo “fattore spettrale” (F1), risultante dall’applicazione dell’analisi fattoriale alle 23 bande originali, è risultata significativamente correlata ai contenuti di sabbia, argilla e Fe totale (figura. 48).

In particolare, F1 aumenta all'aumentare del contenuto di sabbia (fig. 48.a) e diminuisce all'aumentare dei contenuti di argilla (fig. 48.b) e Fe totale (fig 48.c). I predetti risultati sono coerenti con quelli riportati in studi precedenti (es, Leone e Sommer, 2000; Leone, 2000 e letteratura citata). Generalmente, la riflettanza di suoli minerali aumenta e i contrasti delle bande d'assorbimento diminuiscono con l'aumentare della dimensione delle particelle (Bowers e Hanks, 1965; Hunt, 1980; Stoner e Baumgardner, 1980). La spiegazione, circa l'effetto della dimensione delle particelle sulla riflettanza, è stata fornita da Simmons (1972): le particelle di materiali più fini hanno una superficie più uniforme e presentano un numero minore di pori per intrappolare la luce. Numerosi lavori sperimentali sono in accordo con questa teoria. Per esempio, Bowers e Hanks (1965), studiando la riflettanza della caolinite pura, con granuli di dimensioni variabili da 0.022 a 2.68 mm di diametro (corrispondenti alle classi dimensionali che vanno dal limo grossolano alla sabbia molto grossa), hanno evidenziato una rapida crescita esponenziale della riflettanza, al decrescere della

dimensione delle particelle, in tutte le lunghezze d'onda comprese tra 400 e 1000 nm.

Tuttavia, nell'esperienza comune, i suoli argillosi appaiono spesso più scuri dei suoli sabbiosi, anche se le particelle argillose primarie sono molto più piccole dei granelli di sabbia. La differenza è spiegata in parte dalla differente mineralogia delle frazioni argillosa (dominata da fillosilicati) e sabbiosa (dominata da quarzo), in parte (e talvolta soprattutto) dalla tendenza delle particelle argillose ad aggregarsi in agglomerati e zolle di dimensioni maggiori dei granelli di sabbia (Irons et al., 1989; Hill, 1994; Palacios-Orueta e Ustin, 1998; Leone e Sommer, 2000).

Anche l'effetto scurente del Fe totale è stato ampiamente discusso in letteratura (es., Baungardner e Stoner, 1982)

La figura 48 evidenzia che il valore del coefficiente di correlazione generale (riguardante, cioè, tutti i 168 suoli considerati) aumenta quando l'analisi di correlazione è applicata ai soli suoli del Fortore, mentre diminuisce quando la stessa è applicata ai soli suoli della Valle telesina. Tale comportamento è spiegato, almeno in parte,

dalla minore variabilità delle predette proprietà nei suoli del Fortore, rispetto a quella nei suoli della Valle telesina (Tabelle 2 e 3).

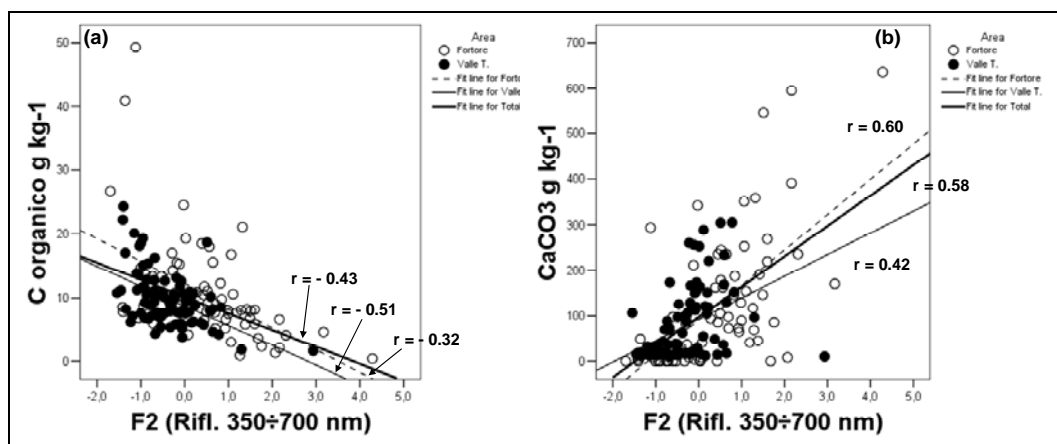


Figura 49. Relazione tra secondo fattore spettrale (F2), contenuto di C organico (a) e CaCO_3 (b).

La riflettanza totale nella regione 350÷700 nm, espressa dal secondo “fattore spettrale” (F2), risultante dall’applicazione dell’analisi fattoriale alle 23 bande originali, è risultata significativamente correlata ai contenuti C organico e CaCO_3 (figura 49). In particolare, F2 diminuisce all’aumentare del C organico (figura 49.a) e aumenta all’aumentare dei contenuti di CaCO_3 (figura 49.b). L’influenza negativa del carbonio organico sulla riflettanza spettrale è nota. In molti casi, tale influenza è particolarmente rilevante quando il contenuto di C organico è superiore a 11.6 g kg^{-1} (20 mg kg^{-1} di sostanza

organica) (Baumgardner *et al.*, 1982, 1985), vale a dire alla media dei nostri suoli. Evidentemente, in accordo con quanto già evidenziato da Leone (2000), la sostanza organica nelle condizione pedo-ambientali del Fortore beneventano e della Valle telesina ha un elevato potere pigmentante. Anche l'effetto positivo dei carbonati sulla riflettanza totale nella regione visibile è stato ampiamente dimostrato (es, Baumgardner *et al.*, 1985; Irons *et al.*, 1989; Leone, 2000) e, pertanto non sarà ulteriormente discusso.

Come in precedenza, i valori dei coefficienti di correlazione parziale per le due aree di studio sono differenti, soprattutto per quanto riguarda il contenuto CaCO_3 ($r = 0.60$ e 0.42 rispettivamente per il Fortore e la Valle telesina).

Occorre rilevare anche alcune correlazioni negative (totali, su tutti i 168 campioni di suoli, e parziali separatamente sui campioni delle due aree) tra F_2 , Fe(o) e Fe(d) . I valori di tali correlazioni sono, tuttavia bassi, anche se significativi. È presumibile che l'effetto del Fe libero possa essere maggiore, se riferito a specifici pedo-

ambienti all'interno delle due aree. Ciò potrà essere eventualmente approfondito in future ricerche.

Relazioni tra bande di assorbimento e proprietà dei suoli

L'analisi delle correlazioni ha dimostrato alcuni importanti, significative correlazioni tra le profondità delle bande di assorbimento identificate sulle derivate seconde delle curve di assorbenza e le intensità relative dei picchi dei diversi minerali identificati sui diffrattogrammi risultanti dall'analisi mineralogica. Di seguito, così come fatto in precedenza, ci limiteremo a discutere soltanto le relazioni più significative.

Le relazioni più importanti hanno riguardato la profondità della banda centrata intorno a 1905 nm e le diverse tipologie di minerali argillosi identificate attraverso l'analisi diffrattometrica.

Come atteso, la banda a 1905 nm è risultata positivamente correlata all'intensità relativa del picco di dei minerali argillosi espandibili identificato sui diffrattogrammi (figura 50.a). La stessa banda è risultata altresì correlata ma negativamente, alle intensità relative

dei picchi della mica-illite (figura 50.b) e della caolinite (figura 50.c).

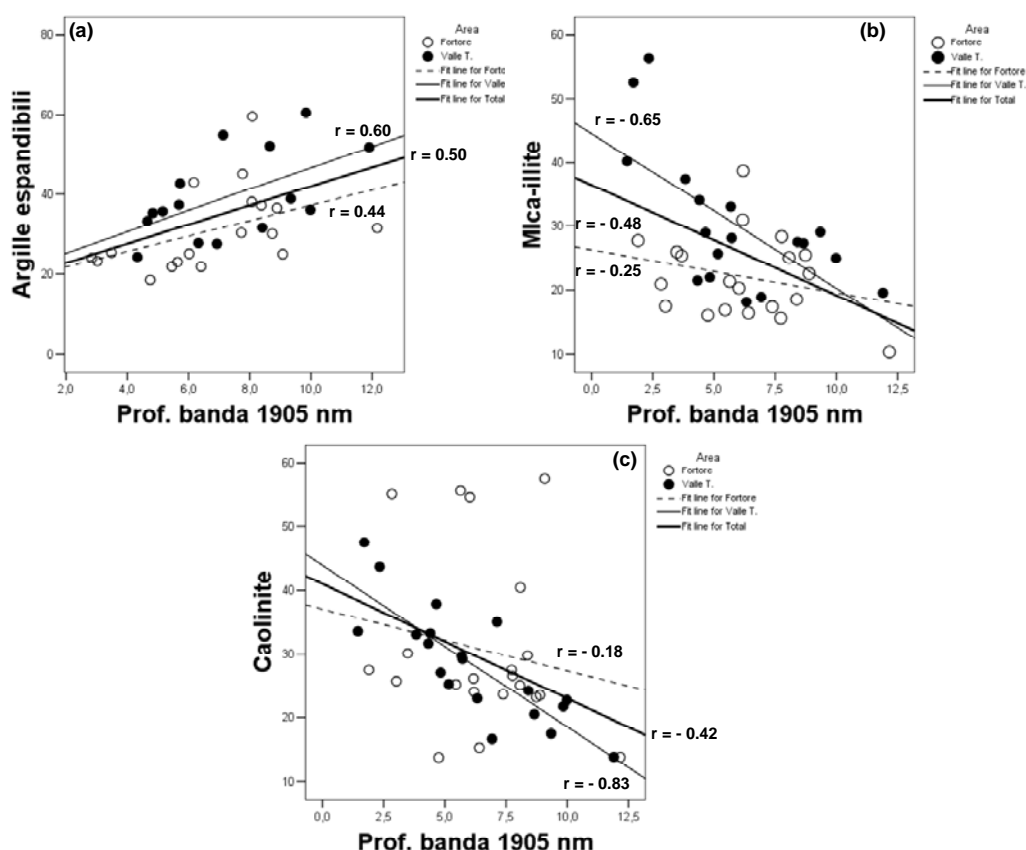


Figura 50. Relazione tra profondità della banda di assorbimento a 1905 nm, sulla derivata II, e intensità relative dei picchi delle argille-espandibili (a), della mica-illite (b) e della caolinite (c) risultanti dall'analisi diffrattometrica.

Le relazioni inverse tra profondità della banda a 1905 nm e intensità dei picchi della mica-illite e della caolinite è facilmente spiegabile se si pensa che, come più volte detto in precedenza, le argille espandibili presentano una forte banda a 1905 nm (figura 51), mentre illite e caolinite presentano solo un debole assorbimento alla predetta

lunghezza d'onda. Pertanto, tenuto conto che la riflettanza del suolo è una proprietà cumulativa, all'aumentare dei contenuti di caolinite e illite la profondità della banda a 1915 tendersi, mentre all'aumentare del contenuto di montmorillonite essa tende ad approfondirsi. Ciò che viene misurato in un determinato istante è l'effetto combinato dei tre minerali.

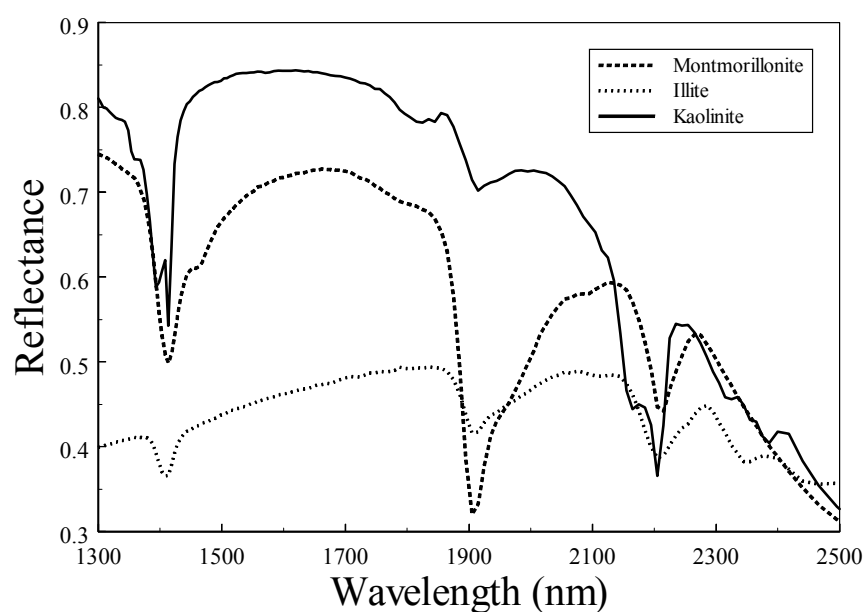


Figura 51. Spettri di riflettanza della montmorillonite, della caolinite e dell'illite nell'intervallo di lunghezza d'onda 1300 – 2500 nm (gent. concessione Dr. A.P. Leone).

Ritornando alla figura 50, è possibile, ancora una volta osservare la differente risposta spettrale dei due pedo-ambienti investigati dovute alla variazione dei contenuti di

argilla espandibile, mica-illite e caolinite. In particolare, le relazioni migliori si verificano nella Valle telesina.

Le relazioni precedentemente illustrate si ripetono in modo sostanzialmente comparabile, quando al posto della banda a 1905 nm viene utilizzata, come variabile spettrale, la banda centrata a 1413 nm.

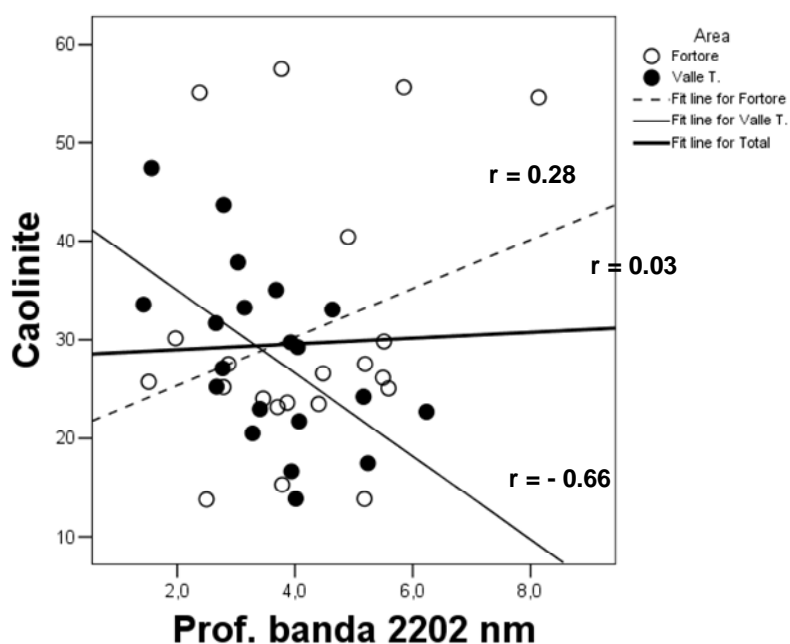


Figura 52. Relazione tra profondità della banda di assorbimento a 2202 nm, sulla derivata II, e intensità relative del picco della caolinite, risultante dall'analisi diffrattometrica.

Contrariamente alle attese, nessuna relazione positiva, degna di considerazione, è stata evidenziata tra la banda della caolinite, centrata intorno a 2202 nm, e l'intensità relativa del picco del predetto minerale argilloso,

determinata per via diffrattometrica. È stata, al contrario, rilevata una relazione negativa tra le predette variabili (figura 52), ma limitatamente ai soli suoli della Valle telesina. Le motivazioni sono identiche a quelle precedentemente riportate, legate alla presenza nell'assemblaggio mineralogico dei suoli studiati anche di argille espandibili che, insieme alla caolinite, hanno anche un forte assorbimento intorno a 2200 nm (figura 51).

Data l'azione concomitante su diverse bande di assorbimento presenti sugli spettri di riflettanza delle argille espandibili, della caolinite, dell'illite, sono state valutate anche le relazioni tra le predette bande ed i rapporti tra coppie di minerali argillosi. I risultati ottenuti hanno evidenziato un considerevole miglioramento di alcune correlazioni. Quelle maggiormente degne di considerazione hanno riguardato, ancora una volta la profondità banda di assorbimento a 1905 nm verso i rapporti argille espandibili/caolinite (figura 53.a) e argille espandibili/mica il lite (figura 53.b).

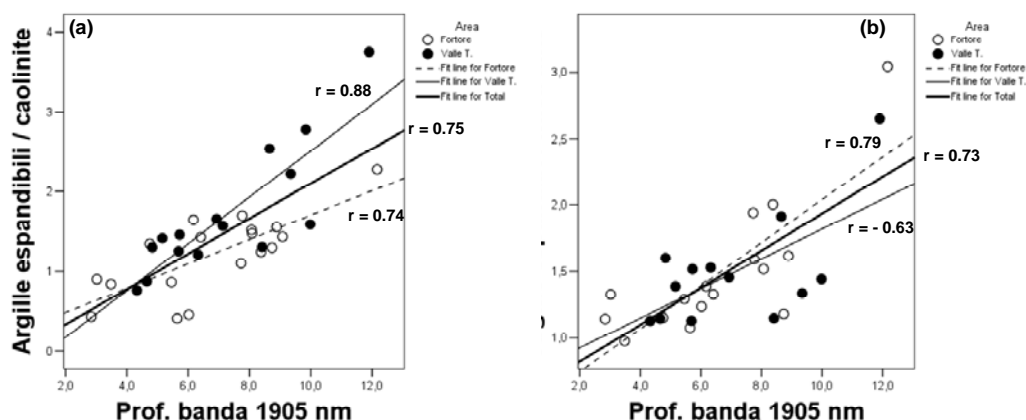


Figura 53. Relazione tra profondità della banda di assorbimento a 1905 nm, sulla derivata II, e rapporti tra le intensità dei picchi (risultante dall'analisi diffrattometrica) argille espandibili/caolinite (a) e argille espandibili/mica-illite (b).

Sicuramente, la relazione in assoluto più importante che è stata trovata ha riguardato la profondità della banda di assorbimento a 2342 nm (sulle derivate seconde) e il contenuto di CaCO_3 nei suoli (figura 54). Tale relazione è risultata elevata sia quando sono stati considerati tutti i suoli insieme, sia quando sono state considerate singolarmente le due aree di studio. Come atteso, una relazione altrettanto positiva è stata trovata tra banda a 2340 nm e l'intensità relativa del picco della calcite (osservare i diffrattogrammi nelle pagine precedenti).

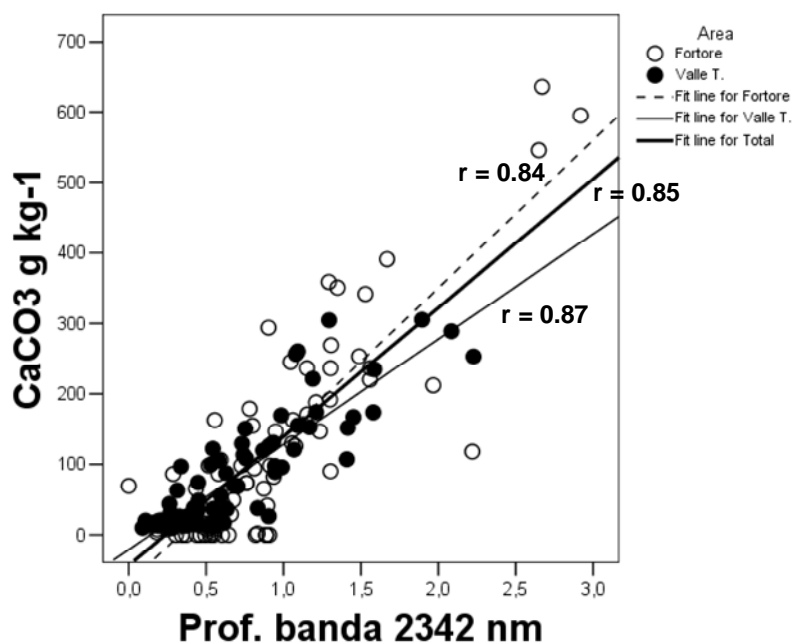


Figura 54. Relazione tra profondità della banda di assorbimento a 2342 nm, sulla derivata II, e contenuti di CaCO_3 nei suoli.

Importanti indicazioni sono risultate anche dall'analisi delle correlazioni tra le bande presenti nella regione visibile e i contenuti di Fe libero. La relazione più significativa è stata quella rilevata tra profondità della banda centrata intorno a 530 nm (banda dell'ematite) e i contenuti di Fe(d) (figura 55.a). Una relazione interessante è stata altresì rilevata tra la profondità della banda a 530 nm e il rapporto $\text{Fe(o)}/\text{Fe(d)}$ (figura 55.b). Per contro, nessuna relazione significativa è stata trovata tra le bande a 421 e 485 nm e i contenuti di Fe libero, anche se dei trend sono stati osservati. Le relazioni tra le predette

variabili necessitano, comunque, di essere ulteriormente approfondite e verificate all'interno di specifiche unità di paesaggio.

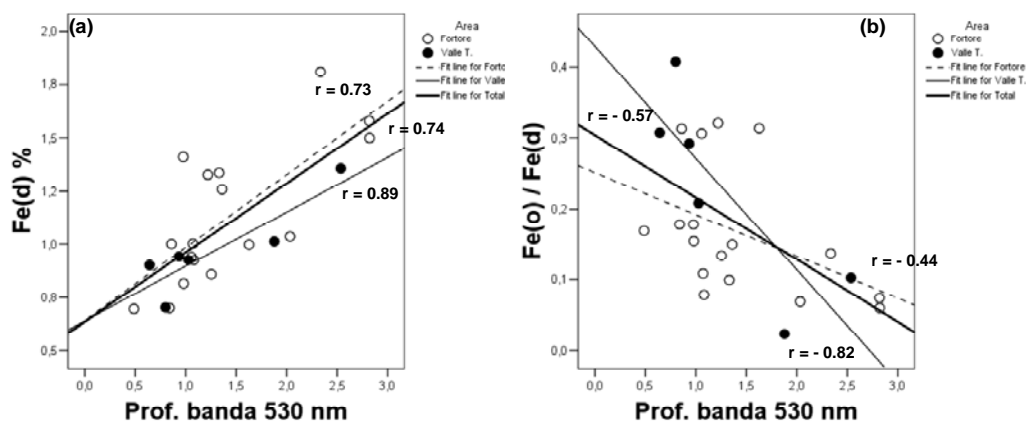


Figura 54. Relazione tra profondità della banda di assorbimento a 530 nm, sulla derivata II, i contenuti di Fe(d) (a) e il rapporto Fe(o)/Fe(d) (b).

CONCLUSIONI

Lo studio realizzato ha consentito di valutare le possibilità offerte dalla spettrometria della riflettanza bi-direzionale nelle specifiche condizioni ambientali dei due distinti sistemi agricoli e forestali della provincia di Benevento, il Fortore beneventano e la Valle telesina rappresentativi di più vaste aree circostanti. I risultati ottenuti hanno evidenziato che le misure spettroradiometriche di laboratorio, su campioni fini di suolo, possono contribuire in modo significativo ad acquisire informazioni importanti sulle proprietà mineralogiche dei suoli delle predette aree. Tali possibilità sono tuttavia condizionate dalla specificità dei due pedo-ambienti considerati.

La riflettanza totale nella regione vicino-infrarosso-onde corte infrarosse (cioè tra 700 e 2500 nm) può essere utilizzata vantaggiosamente per la stima dei parametri della tessitura del suolo, essendo risultata negativamente correlata ai contenuti di argilla e positivamente a quelli di sabbia. Le correlazioni sono risultate particolarmente rilevanti per l'area Fortore beneventano.

La riflettanza totale nella predetta regione spettrale è risultata altresì un buon indicatore anche dei contenuti di

Fe totale dei suoli, soprattutto nelle condizioni pedo-ambientali del Fortore.

La riflettanza totale nella regione visibile (350-700 nm) è risultata, invece, un buon indicatore della variabilità della sostanza organica e dei carbonati, manifestando, con questi due costituenti del suolo, relazioni rispettivamente inverse e dirette.

La profondità delle specifiche bande di assorbimento può essere utilizzata per ottenere stime attendibili della composizione mineralogica dei suoli del Fortore e della Valle Telesina. Come accennato in precedenza, l'efficacia della stima, espressa attraverso il valore del coefficiente di correlazione, è risultato variabile in relazione al tipo di minerale e all'ambiente pedologico.

Per quanto riguarda i minerali argillosi, le relazioni migliori hanno riguardato la banda centrata intorno a 1905 nm, i contenuti di argille espandibili (relazione positiva) e quelli di caolinite (relazione negativa) nell'area Valle Telesina. Per quanto riguarda, gli altri minerali, la relazione più rilevanti ha riguardato la banda centrata intorno a 2342 e i contenuti di carbonati. In questo caso, il valore della correlazione non ha risentito dell'ambiente

pedogenetico. Particolarmente interessanti sono risultate anche le relazioni tra la profondità della banda centrata intorno a 530 nm, i contenuti di Fe(d) e il rapporto Fe(o)/Fe(d), tenuto conto che quest'ultimo è un importante indicatore dello stato di alterazione dei suoli.

I risultati ottenuti, anche se molto interessanti, necessitano di ulteriori approfondimenti.

Un primo approfondimento dovrebbe riguardare le modalità di misura. L'analisi angolare sui campioni di suolo investigati ha, infatti, mostrato variazioni della risposta spettrale, soprattutto nei livelli di riflettanza totale, al variare dell'angolo di osservazione. Per tale ragione, abbiamo utilizzato, nell'esame delle correlazioni risposta spettrale-proprietà dei suoli, le media degli spettri misurati dai differenti angoli di vista, ipotizzando che tali medie potessero avvicinarsi a misure di riflettanza diffusa. Tale ipotesi necessita di essere "validata" per confronto con misure reali di riflettanza diffusa, ottenute con l'ausilio di uno spettrofotometro equipaggiato con una sfera d'integrazione.

Un secondo approfondimento dovrebbe riguardare lo studio delle relazioni tra profondità delle bande di

assorbimento e composizione mineralogica dei suoli. Il numero di campioni utilizzato per lo studio di tali relazioni nella presente tesi non è particolarmente elevato per un'analisi statistica altamente significativa.

BIBLIOGRAFIA

Adams J.B. (1974) – *Visible and near-infrared diffuse reflectance: spectra of pyroxenes as applied to remote sensing of solid objects in the solar system*. J. Geophys. Res., 79, pp. 4829-4836.

Alexander J.D. (1969) – *A color chart for organic matter*. Crops Soils, 21, pp. 15-17.

Ångstrom D. (1925) – The albedo of various surfaces of ground. Geografiska Ann.

Barrón V., Torrent J. (1986) - Use of the Kubelka-Munk theory to study the influence of iron oxides on soil color. J. Soil Sci. No 37, pp. 499-510.

Baumgardner M. F., Stoner E.R. (1982) – Soil mineralogical studies by remote sensing. Trans. Int. Congr. Soil Sci., 12th, New Delhi 5, pp. 419-441.

Baumgardner M.F., Silvia L.F. Biehl L.L. and Stoner E.R. (1985) – Reflectance properties of soil. Adv. Agro. N.38, pp. 1-43.

Bédidi A., Cervelle B. (1993) – Diffusion de la lumière par des particules minérales. Cah. Orstom, sér. Pédol. Vol. 28, n° 1, pp. 7-14.

Bédidi A., Cervelle B. (1996) – Mesures spectrophotométriques de laboratoire (Spectrométrie optique). Photo-interprétation, 2, pp. 9-33.

Bédidi A., Cervelle B., Madeira J. e Pouget M. (1992) - Moisture effects on visible spectral characteristics of lateritic soils. Soil Science, No 153, pp. 129-141.

Bidini D. (1991) – I suoli in laboratorio. In: Cremaschi M. e Rodolfi G., Il suolo”. Nuova Italia scientifica, Roma, pp. 61-103.

Boero V. (2000) – Metodi di analisi chimica del suolo: Mi.P.A.F. – Collana di metodi analitici per l'agricoltura. Franco Angeli Ed., Milano (It.).

Bowers S.A., Hanks R.J. (1965) – Reflection of radiant energy from soils. Soil Science, 100, pp. 229-230.

Bowers S.A., Smith S.J. (1965) – Spectrophotometric determination of soil water content. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 36, pp. 978-980.

Brady N. (1989) – The nature and properties of soils. MacMillan Publishing Company, New York.

Britt D.T., Pieters C.M. (1987) – The optical effects of surface properties on small bodies. Meteoritics, 22, pp. 340-342.

Buondonno C., Leone A.P., Ortolani F., Pagliuca S., Tedeschi P., Terribile F., Testasecca A. (1989) – Sintesi delle ricerche sulle cause fisiche della marginalità nelle aree interne della Campania. Sist. Agr. Marg.: Rapporto conclusivo dell'area geografica Campania-Molise-Puglia, Prog. Fin. IPRA, CNR.

Celis-Ceuster A.M. (1980) – Ground truth radiometry (Exotech) on bare and overgrown Belgian soils. *Pédologie*, 30, pp. 43-63.

Cierniewski J. (1985) – Relation between soil moisture tension and spectral reflectance of different soils in visible and near-infrared range. In: 3ème Coll. Int. "Signatures spectrales d'objets en télédétection". Laes Arce, 16-20/12/85, pp. 429-432.

Cervelle B., Flay N. (1995) – Diffuse reflectance properties of mineral bearing surfaces. Coloquio Internacional 'Propiedades espectrales y teledeteccion de los suelos y rocas del visible al infrarrojo medio', La Serena, 24-27 Abril 1995, pp. 1-26.

Clark R. N., Roush T.L. (1984) – Reflectance spectroscopy: quantitative analysis techniques for remote sensing applications. *J. Geophys. Res.* Vol. 89, pp. 6329-6340.

Clark R.N., King T.V.V., Klejwa M. e Swayze G.A. (1990) – High spectral resolution reflectance spectroscopy of minerals. J. Geophys. Res., 95, pp. 12653-12680.

Cloutis E.A., Gaffey M.J., Jackowski T.L. e Reed K.L. (1986) – Calibration of phase abundance, composition and particle size distribution for olivine-orthopyroxene mixtures from reflectance spectra. J. Geophys. Res., 91, pp. 11641-11653.

Colombo C., Terribile F. (1994) – Weathering relationships between glauconite, aluminous illite and iron oxides in Terra Rossa of southern Italy. Proc. 15th World Congress of Soil Science, Acapulco, Mexico. July 1994, Commission VII, pp. 49-66

Colombo C., Terribile F., Monti G.M. e Violante A. (1996) – Le Terre Rosse mediterranee: effetti sull'uso agricolo. Atti del VII Congresso Nazionale della Società Italiana di Ecologia (S.It.E), Napoli 11-14 Settembre 1996. pp. 229-233.

Condit H.R. (1970) – The spectral reflectance of American soils. Photogramm. Eng., 36, pp. 955-966.

Condit H.R. (1972) – Application of characteristic vector analysis to the spectral energy distribution of daylight and the spectral reflectance of American soil. App. Opt. Vol. 11, pp. 74-86.

Courault D., Girard M.C. (1988) – Relation between the soils composition and their spectral signature. In: 5th ISSS Symposium of the Working Group Remote Sensing. Budapest, 1-15/04//1988, pp. 178-185.

Curcio J.A., Petty C.C. (1951) – The infrared absorption of liquid water. J. Opt. Soc. Amer., 41, pp. 302-304.

Curi N., Franzmeier D.P. (1984) – Toposequence of oxisols from the Central Plateau of Brazil. Soil Sci. Soc. Am. J., 49, pp. 1245-1248.

Curran P.J., Foody G.M., Kondratyey K.Y., Kozoderov U.V., Fedchenko P.P. (1990) – Remote sensing of soils and vegetation in the USSR. Taylor and Francis, Londres, 203 p. 45.

Curtiss B., Goetz A.F.H. (1994) – Field spectrometry: techniques and instrumentation. Presented at the Int, Symp. Spectral Sensing Research, July 1994, In 'Analytical Specyral Devices, Inc. (ASD), Technical Guide, pp. 31-40.

Dalal R.C., Henry R.J. (1986) – Simultaneous determination of moisture, organic carbon, and total nitrogen by infrared reflectance spectroscopy. Soil Sci. Soc. Am. J., 50, pp. 120-123.

D'Argenio B., Ortolani F., Pescatore T. (1986) – Geology of Southern Apennines. A brief outline. IAEG, Geol. Idrog., Bari.

Das N., Horita J., Holland H.D. (1990) – Chemistry of fluid inclusions in halite from the Salina Group of the Michigan Basin: Implications for Late Silurian Seawater and the region of Sedimentary brines. *Geochimica et Cosmochi. Acta*, 54, pp. 319-327.

de Jong S. (1993) - Applications of reflective remote sensing for land degradation studies in a Mediterranean environment. Ph.D. Thesis, Utrecht: Faculteit der Ruimtelijke Wetenschappen, Universiteit Utrecht, Nederland, pp. 237.

Deering D.W. (1989) – Field measurements of bi-directional reflectance. In: *Theory and Applications of optical remote sensing* (G. Asrar, Ed.), Wiley, N.Y., pp. 14-65.

Di Gennaro A. (2002) – I sistemi di terre della Campania. Risorsa. Regione Campania.

Drury S.A. (1993) - Image interpretation in geology. Chapman & Hall, London.

Eastes J.W. (1989) – Spectral properties of halite-rich minerals mixtures: Implications for middle infrared remote

sensing of highly saline environments. *Remote Sens. Environ.*, 27, pp. 289-304.

Elachi C. (1987) – Introduction to physics and techniques of remote sensing. John Wiley & Sons, New York.

ENVI (1999) – ENVI, the environment for visualizing images, Version 3.2. User's Guide. Research System, pp. 864.

Epiphanio J.C.N., Vitorello I. (1984) – Interrelationships between view angles (azimuth) and surface moisture and roughness conditions in field measured radiometer reflectance of an oxisol, Colloques de l'INRA, 23, pp. 185-192.

Escadafal R. (1993) - Remote sensing of soil color: principles and applications, Remote Sensing Reviews. No 7, pp. 261-279.

Escadafal R. (1995) – La mesure de la réflectance spectrale sur le terrain : utilisation des radiomètres et spectroradiomètres portables. Coloquio Internacional 'Propiedades espectrales y teledetección de los suelos y rocas del visible al infrarrojo medio', La Serena, 24-27 Abril, 1995, pp. 125-152.

Escadafal R., Gouinaud C., Mathieu R. e Pouget M. (1993) – Le spectroradiomètre de terrain : un outil de la

télédétection et de la pédologie. Cah. Orstom, sér. Pédol., 1, pp. 15-29.

Escadafal R., Girard M. e Courault D. (1988) - La couleur des sols: appréciation, mesure et relations avec le propriétés spectrales. Agronomie, 8, pp. 147-154.

Fernandez R.N. Schulze D.G., Coffin D. L., Van Scoyoc G.E. (1988) – Color, organic matter and pesticide adsorption relationships in a soil landscape. Soil Sci. Soc. Am. J., 52, pp. 1023-1026.

Flaig W. Beutelspacher H., Rietz E. (1975) – Chemical composition and physical properties of humic substances. In “Giesecking J.E. Ed.”, Soil components vol. 1, Organic components, pp. 1-211.

Fraser S.J. (1991) – Discriminatio and identification of iron oxides using satellite Thematic Mapper data: A Newman case study. Int. J. Remote Sensing. 12, pp. 635-641.

Frederickson L.D., Jr. (1954) – Characterization of hydrated aluminas by infrared spectroscopy: Application to study of bauxite ores. Analytical Chemistry, 26, pp. 1883-1885.

Frei R.W. MacMeil J.D. (1973) – Diffuse reflectance in environmental problem-solving. CRC Press, Cleveland, Ohio.

Galvao L.S., Vitorello I. (1998) – Role of organic matter in obliterating the effects of iron on spectral reflectance and colour of Brazilian tropical soils. *Int. J. Remote Sensing*, 10, pp. 1969-1979.

Gerberman A. H., Neher d.D. (1979) – Reflectance of varying mixtures of a clay soil and sand. *Photogram. Eng. And Remote Sens.*, 45,(8), pp. 1145-1151.

Gougen J. (1981) – A theoretical and experimental investigation of the photometric functions of particulate surfaces. Ph.D thesis, Cornell Univ., Ithaca, New York.

Hapke B. (1981) – Bidirectional reflectance spectroscopy. I Theory. *J. Geophys. Res.*, 86, B4, pp. 3039-3054.

Hatanaka T., Nishizume A., Shiozaki H., Fukuhara M., Miyaji N e Saitto G. (1990) – Estimation and mapping organic matter content of upland soils with a Landsat Thematic Mapper data. In the 14th International Congress of Soil Science, Kyoto, Japan, August 12-18, Vol V, pp. 511-512.

Hatanaka T., Shiozaki H., Miyaji N e Saitto G. (1989) – Estimation of organic matter contents of upland soils with

Landsat TM data. Jpn. J. Soil Sci. Plant Nutr., 60, pp. 426-431.

Hauff P., Kruse F.A. e Thiry M. (1990) – Spectral identification and characterization of kaolinite/smectite clays in weathering environments. In ‘The fifth Australasian remote sensing conference’, Peth, Australia, 8-12 October, pp. 898-905.

Henderson T.L., Baumgardner M.F., Franzmeier D.P., Scott D.E. e Coster D.C. (1992) – High dimensional reflectance analysis of soil organic matter. Soil Sci. Soc. Am.J., 56, pp. 865-872.

Hill J. (1994) – Spectral properties of soils and the use of optical remote sensing systems for soil erosion mapping. In Chemistry of Aquatic Systems: local and Global Perspectives (G. Bidoglio and W. Stumm, eds.), ECSC, EEC, EAEC, Brussels and Luxembourg, pp 497-526

Hiroi T., Takeda H. (1990) – A method to determine silicate abundances from reflectance spectra with application to asteroid 29 amphitrite associating it with primitive achondrite meteorites. Icarus, 88, pp. 205-227

Huete A.R., Scadafal R., (1991) – Assessment of biophysical soil properties through spectral decomposition techniques. Remote Sens. Environ., 35, pp. 149-159.

Hunt G.R. (1980) – Electromagnetic radiation: the communications link in remote sensing. In ‘Remote sensing in geology’ (B.S. Siegal and A.R. Gillespie Eds), Wiley, New York, pp 5-45.

Hunt G.R., Salisbury J.W. (1970) – Visible and near-infrared spectra of minerals and rocks. I. Silicate minerals. *Modern Geology*, 1, pp. 283-300

Hunt G.R., Salisbury J.W. (1971) – Visible and near-infrared spectra of minerals and rocks. II. Carbonates. *Modern Geology*, 2, pp. 23-30

Hunt G.R., Salisbury J.W., et al. (1970-1976) – Visible and near-infrared spectra of minerals and rocks. XI. Sedimentary rocks. *Modern Geology*, 5, pp. 211-217.

Hunt G.R., Salisbury J.W. e Lenhoff C.J. (1972) – Visible and near-infrared spectra of minerals and rocks. V. Halides, phosphates, arsenates, vanadates, and borates. *Modern Geology*, 3, pp. 121-132.

Huntington J.F., Green A.A. e Craig M.D. (1989) – Identification – the goal behind discrimination. The status of mineral and lithological identification from high resolution spectrometer data: examples and challenges. *Proc. IGARSS’89 Symposium*, July 10-14, Vancouver, Canada, 2, pp. 6-11.

Irons J.R., Weismiller R.A. e Petersen G.W. (1989) – Soil reflectance. In ‘Theory and Applications of optical remote sensing’ (G. Asrar, Ed.), Wiley, New York, pp 66-106.

Jackson M.L. (1964) – Clay transformation in soil genesis during the Quaternary. *Soil Sci.*, vol. 68, pp. 15-21.

Jackson M.L., Clayton R.N., Violante A. and Violante P. (1981) – Eolian influence on Terra Rossa soils of Italy traced by quartz oxygen isotopic ratio. pp. 293-301. In: *Int. Clay Conf. 1981* (Eds. H. van Olphen, and F. Veniale). Elsevier Sci. Pub. Co., Amsterdam, The Netherland.

Jaumann R., Kamp L. e Neukum G. (1988) – Spectrophometric analysis of lunar surface materials: a new technique for the quantitative determination of geochemical components (abstract). *Lunar Planet. Sci.*, 19, pp. 551-552.

Kampf N., Schertmann U. (1983 a) – Goetite and hematite in climasequence in southern Brazil and their application in classification of Kaolinitic soils. *Geoderma*, 29, pp. 27-39.

Karmonov I.I., Rozhkov V.A. (1972) – Experimental determination of quantitative relationships between the color characyeristics of soils and soil constituents. *Sov. Soil Sci. (Eng. Trans.)*, 4, pp. 666-674.

Knauth L.P., Kumar M.B. (1981) – Trace water content of salt in Louisiana salt domes. *Science*, 213, pp. 1005 – 1007.

Kortum G. (1969) – Reflectance spectroscopy. Springer-Verlag, New York

Kosmas C.S, Curi N., Bryant R.B. e Franzmeier D.P. (1984) – Characterization of iron oxide minerals by second-derivative visible spectroscopy. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Vol. 48, pp. 401 – 405.

Kosmas C.S, Franzmeier D.P. e Schulze D.G. (1986) – Relationship among derivative spectroscopy, color, crystallite dimensions, and Al substitution of synthetic goethites and hematite. *Clays and Clay Miner.*, 6, pp. 625-634.

Kruse F.A., Thiry M. e Hauff P. (1991) – Spectral identification (1200-2500 nm) and characterization of Paris Basin kaolinite/smectite clays using a field spectrometer. In ‘5th International Colloquium – Physical Measurements and Signatures in Remote Sensing’, Courchevel, France, 14-21 Janvier 1991, pp. 181-184

Lazar B., Holland H.D. (1988) – The analysis of fluid inclusions in halite. *Geochimica et Cosmochi. Acta*, 52, 485-490.

Leone A.P. (2000) – Bi-directional reflectance spectroscopy of Fe-oxides minerals in Mediterranean terra rossa soils: a methodological approach. *Agricoltura Mediterranea*, vol. 130, pp. 144-154.

Leone A.P. (2000) – Spettrometria e valutazione della riflettanza spettrale dei suoli nel dominio ottico 400-2500 nm. *AITinforma- Riv. It. Telerilevamento*, No. 19, pp. 3-28.

Leone A.P., Escadafal R. (2000) - Statistical analysis of soil colour and spectroradiometric data for hyperspectral remote sensing of soil proprieties. *Remote Sens.*, vol.22n° 12, pp. 2311-2328.

Leone A.P., Sommer S. (2000) – Multivariate analysis of laboratory spectra for the assessment of soil development and soil degradation in the Southern Appenines (Italy). *Remot. Sens. Env.*

Leu D.J. (1977) – Visible and near infrared reflectance of beach sands: a study on the spectral reflectance/grain size relationship. *Remote sensing of Environment*, 6, pp. 169-182.

Lumme K., Bowell E. (1981) – Radiative transfer in the surfaces of atmospherless bodies, I Theory. *Astron. J.*, 86, pp. 1694-1704.

Macedo J., Bryant R.B. (1987) – Morphology, mineralogy and genesis of a hydrosequence of oxisols in Brazil. Soil Sci. Soc. Am. J., 51. pp. 690-698.

Madeira Netto J. Da S. (1991) – Etude quantitative des relations constituants minéralogiques – réflectance diffuse des lotosols brésiliens. Applications a l'utilisation pédologique des donnèes satellitaires TM (région de Brasilia). Thèse de doctorat, Universié Pierre et Marie Curie, Paris, p.236.

Maderira Netto J. da S. (1995) – Spectral properties of soils. Coloquio Internacional 'Propiedades espectrales y teledeteccion de los suelos y rocas del visible al infrarrojo medio', La Serena, 24-27 Abril 1995, pp. 241-255.

Malengreau N., Bédidi A., Muller J.P.e Herbillon A.J. (1996) – Spectroscopic control of iron oxide dissolution in two ferralitic soils. Eur. J. Soil Sci., 47, 13-20.

Melville M.D., Atkinson G. (1985) - Soil color: its measurement and its designation in models of uniform color space. Journal of Soil Science, No 36, pp 495-512.

Milton E.J. (1987) – Principles of field spectroscopy. Int. J. Remote Sens., 12, pp. 1807-1827.

Milton E.J., Rollin E.M. e Emry D.R. (1995) – Advances in field spectroscopy. In Advances in environmental remote sensing (F.M. Danson and S.E. Plummer, Eds.), John Wiley and Sons, Chichester, pp 9-32

Mi.P.A.F.- Ministero delle Politiche Agricole e Forestali (1999) – D.M. 13 Sett. 1999. Metodi Ufficiali d'Analisi Chimica del Suolo. Suppl. Ord. Della G.U. n° 248 del 21 Ott. 1999.

Mi.P.A.F. – Ministero delle Politiche Agricole e Forestali (2005) - Metodi Ufficiali d'Analisi Chimica del Suolo, 6 Apr. 2005.

Mirabella A., Bonifacio E., Colombo C.M. (2005) – Diffrattometria a raggi X – analisi mineralogica qualitativa. Metodo Uff. n.°IV.1, pp. 1-35.

Morris R.V., Agresti D.G., Lauer H.V., Newcomb J.A., Shelfer T.D. e Murali A.V. (1989) – Evidence for pigmentary hematite on Mars based on optical, magnetic, and Mössbauer studies of supermagnetic (nanocrystalline) hematite. J. Geophys. Res., 94, pp 2760-2778.

Mougenot B., Pouget M. e Epena G.F. (1993) - Remote sensing of salt affected soils. Remote Sensing Reviews. No 7, pp. 241-259.

Mulders M.A. (1987) - Remote sensing in soil science. Developments in soil science, Vol. 15 Elsevier, Amsterdam, p. 379.

Myers V.I., Allen W.A: (1968) – Electrooptical remote sensing methods as non-destructive testing and measuring techniques in agriculture. Appl. Opt., 7, pp. 1818-1838.

Nicodemus F.E., Richmond J.C., Hsia J.J., Ginsberg I.W. e Limperis T. (1977) – Geometrical considerations and nomenclature for reflectance. NBS Monogr. (U.S.), 160, pp. 1-52.

Nogano T., Nakashima S., Nakayama S., Osada K. e Senoo M. (1992) – Color variations associated with rapid formation of goethite from proto-ferrihydrite at pH 13 and 40° C. Clays and Clay Miner., 40, pp. 600-607.

Nogano T., Nakashima S., Nakayama S., Osada K. e Senoo M. (1994) – The use of Color to quantify the effects of pH and temperature on the crystallization kinetics of goethite under highly alkaline conditions. Clays and Clay Miner., 42, pp. 226-234.

Obukhov A.I., Orlov D.S. (1964) – Spectral reflectivity of the major soil groups and possibility of using diffuse reflection in soil investigations. Soviet soil Science, 1, pp. 174-184.

O'Havert T.C., Green G.L. (1976) – Numerical error analysis of derivate spectrometry for quanti tative analysis of mixtures. Anal. Chem., vol. 48, pp. 312-318.

Okomoto K., Fukuhara M., Hatanaka T, (1990) – Mapping method of soil organic matter content of obhiro area using Landsat TM data. J.Jpn. Sci. Photogrammetry and Rem. Sens., 29 (6), pp. 45-52.

Okomoto K., Yamada I., Imagawa T. e Fukuhara M. (1993) – Landsat TM monitoring of red soil outflow into coral reef. In 'Satellite remote sensing of the oceanic environment' (R.W. Stewart Ed.), Seibutsu Kenkyusha Pub., Tokyo, Japan, pp 451-457.

Orlov D.S. (1966) – Quantitative patterns of light reflection by soil. Influence of particle (aggregate) size on reflectivity. Sc. Papers of High School Biology, 4, pp. 206-210.

Ortolani F., Pagliuca S. (1989-1990) – Carta geologica della Comunità Montana "Fortore Beneventano", Scala 1:50.000. Boll. Soc. Natur. Napoli, vol. 98-99, pp. 1-23.

Ortolani F., Pagliuca S., Palescandolo G., Toccaceli R.M. (1994) – Rischi naturali e restauro ambientale nelle aree antropizzate. Il Quaternario, 7(1).

Palacios-Orueta A., Ustin S.L. (1998) – Remote sensing of soil properties in the Santa Monica Mountains I. Spectral Analysis. Remote Sens. Environ. 65: 170:18.

Pitts M.J., Hummel J.W., Butler B.J. (1983) – Sensors utilizing light reflection to measure soil organic matter. ASAE Pap.no. 83-1011. ASAE, St. Joseph, Mi.

Roedder E. (1984) – The fluid in salts. American Mineralogist, 69, pp. 413-439.

Ruckman J.L., Hummel J.W., Butler B.J. (1981) – Improved soil organic matter sensor with micro processor control. ASAE Pap.no. 81-1012. ASAE, St. Joseph, Mi.

Savitzky A., Golay M.J.E. (1964) – Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures. Analytical Chemistry, vol 36, n° 8, pp. 1627-1639.

Scheinost A.C., Chavernas A., Barrón V. e Torrent J. (1998) – Use and limitations of second-derivative diffuse reflectance spectroscopy in the visible to near-infrared range to identify and quantify Fe oxide minerals in soils. Clays and Clay Miner., 5, pp 528 – 536.

Schwertmann U., Taylor R.M. (1977) – Iron Oxides. In: J.B. Dixon, S.B. Weed Minerals in soil environments. Soil Sci. Soc. Am., Madison, Wisc., pp. 145-180. p. 450.

Sequi P., De Nobili (2000) – Metodi di analisi chimica del suolo. Mi.P.A.F. – Collana di metodi analitici per l'agricoltura. Franco Angeli ed., Milano (It.).

Sherman D.M., Waite T.D. (1985) – Electronic spectra of Fe³⁺ oxides and oxide hydroxides in the near IR to near UV. American Mineralogist, n° 70, pp.1262-1269.

Shields J.A., Paul E.A., St Arnaud R.J. e Head W.K. (1968) – Spectrophotometric measurements of soil color and its relation to moisture and organic matter. Can. J. of Soil Sci., 46, pp. 271-280

Shingyoji T., Watanabe H., Fukuhara M. (1990) – Landsat TM data analysis of the topsoil organic matter degradation caused by deep tillage practices. Bull. Chiba Agric. Exp. Stn. 31, pp. 1-8.

Silva L.R. (1978) – Radiation and instrumentation in remote sensing. Remote Sensing: the Quantitative Approach (P.H. Swain and S.M. Davis, eds). McGraw-Hill, New York.

Simmons E.L. (1972) – Relation of diffuse reflectance remission function to the fundamental optical parameters. Optical Acta, 19, pp. 845-851.

Singer R.B. (1982) – Spectral evidence for mineralogy of high-albedo soils and dust of Mars. J. Geophys. Res., 87, pp. 10159 – 10168.

Smith M.O., Johnson P.E. e Adams, J.B. (1985) – Quantitative determination of mineral types and abundances from reflectance spectra using principal component analysis. J. Geophys. Res. 90, C797-C804.

Steinhardt G.C., Franzmeier D.P. (1979) – Comparison of organic matter content with soil color for silt loam soils of Indiana. Com. Soil Sci. Plant Anal. ,10,pp. 1271-1277.

Stoner E., (1979) – Physicochemical, site and bi-directional reflectance factor characteristics of uniformly-moist soils. Ph.D. Diss., Purdue Univ., West Lafayette ,IN.

Stoner E., Baumgardner M. F. (1980) – Physicochemical, site, and bidirectional reflectance factor characteristics of uniformly moist soils. West Lafayette, Indiana, USA, LARS.

Stoner E., Baumgardner M. F. (1981) – Characteristics variations in reflectance of surface soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 45, pp. 1161-1165.

Stoner E., Horvath H. (1971) – The effect of cultural practices on multispectral response from surface soil. Proc.

7th Int. Symp. Of Rem. Sens. Of Env., vol. III, pp. 2109-2113.

Strens R. G.J., Wood B. J. (1979) – Diffuse reflectance spectra and optical properties of some iron and titanium oxides and oxyhydroxides. Mineralogical Magazine, 43, pp. 347-354.

Terribile F., Vingiani S., Righi D. (2005) – Metodi di analisi mineralogica del suolo: caratteristiche ed utilizzazione. Metodo Uff., pp. 1-25.

Tsai F., Philpot W. (1998) – Derivative analysis of hyperspectral data. Rem. Sens. Environ. Vol. 66, pp. 41-51.

Torrent J., Barrón V. (1993) - Laboratory measurement of soil color: theory and practice. In Soil Color (J.M. Bigham and E.J. Ciolkosz eds.). SSSA Special Publication Number 31. pp. 21-33.

Torrent J., Schwertmann U., Fetcher H., Alferez F. (1983) – Quantitative relationships between soil color and hematite content of soil. Sov. Soil Sci. engl. Transl., 13 (6), pp. 103-113.

Torrent J., Schwertmann U., Schulze D.G. (1980) – Iron oxide mineralogy of some soils of two river terrace sequences in Spain. Geoderma, 23. pp. 191-208.

van der Meer F. (1995) – Imaging spectrometry and Ronda peridotites. PhD Thesis, University of Wageningen, NL.

Vane G., Goetz A.F.H. (1988) – Terrestrial imaging spectroscopy. *Rem. Sensing. Environ.*, 24, pp. 1-29.

Vinogradov B.V. (1981) – Remote sensing of the humus content of soils. *Sov. Soil Sci. (Engl. Transl.)*, 6, pp. 103-113.

Weidner V.R., Hsia J.J. (1981) – Reflection of pressed polytetrafluoroethylene powder. *J. Opt. Soc. Am.*, 71, pp. 856-861.

Wendlandt W.W.M., Hecht H.G. (1966) – Reflectance spectroscopy. John Wiley, New York.

Wilcox C.H., Fraizier B.E., Ball S.T. (1994) – Relationship between soil organic carbon and Landsat TM data in eastern Washington. *Photogram. Eng. And Rem. Sens.*, 60 (6), pp. 777-781.

Yamamoto H., Honjo H. e Wakyiama Y. (1991) – Estimation of surface soil water content in Kyushu by spectral characteristics. *J. Agr. Met.*, 46, pp 223-227.